



# Espacenet

## Bibliographic data: CN 1437628 (A)

### Impregnated glass fiber strands and products including the same

**Publication date:** 2003-08-20

**Inventor(s):** LAWTON E L [US]; VELPARI V [US]; RICE W B [US] +

**Applicant(s):** PPG IND OHIO INC [US] +

**Classification:**

- **International:** C03C25/00; C03C25/10; C03C25/48; C08J5/08; H05K1/03; (IPC1-7): C03C25/10; C08J5/08; H05K1/03
- **European:** C03C25/00; C03C25/10; C03C25/10D2; C03C25/48; C08J5/08; H05K1/03C4C

**Application number:** CN20018009658 20010316

**Priority number (s):** US20000548379 20000412; US20000568916 20000511; US20000620526 20000720; US20000620525 20000720; US20000620524 20000720; US20000620523 20000720; US20000705353 20001103; US20000527034 20000316

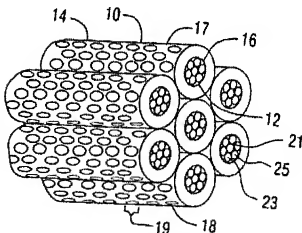
- CN 1240753 (C)
- WO 0168752 (A1)
- KR 20020086924 (A)
- JP 200326593 (T)
- EP 1272550 (A1)
- more

**Also published as:**

### Abstract not available for CN 1437628 (A)

### Abstract of corresponding document: WO 0168752 (A1)

The present invention provides a fabric comprising at least one fiber strand comprising a plurality of fibers and having a resin compatible coating composition on at least a surface of the at least one fiber strand, wherein the at least one fiber strand has an Air Jet Transport Drag Force value of greater than 100,000 gram force per gram mass of strand as determined by a needle air jet nozzle unit having an internal air jet chamber having a diameter of 2 millimeters and a nozzle exit tube having a length of 20 centimeters at a strand feed rate of 274 meters per minute and an air pressure of 310 kiloPascals. The present invention also provides a reinforced laminate comprising: (a) at least one matrix material; and (b) at least one fabric comprising at least one fiber strand comprising a plurality of fibers and having a resin compatible coating composition on at least a surface of the at least one fiber strand, wherein the at least one fiber strand has an Air Jet Transport Drag Force value of greater than 100,000 gram force per gram mass of strand as determined by a needle air jet nozzle unit having an internal air jet chamber having a diameter of 2 millimeters and a nozzle exit tube having a length of 20 centimeters at a strand feed rate of 274 meters per minute and an air pressure of 310 kiloPascals.





## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809658.1

[43] 公开日 2003 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 1437628 A

[22] 申请日 2001.3.16 [21] 申请号 01809658.1

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 16 [33] US [31] 09/527,034

[32] 2000. 4. 12 [33] US [31] 09/548,379

[32] 2000. 5. 11 [33] US [31] 09/568,916

[32] 2000. 7. 20 [33] US [31] 09/620,526

[32] 2000. 7. 20 [33] US [31] 09/620,525

[32] 2000. 7. 20 [33] US [31] 09/620,524

[32] 2000. 7. 20 [33] US [31] 09/620,523

[32] 2000. 11. 3 [33] US [31] 09/705,353

[86] 国际申请 PCT/US01/08684 2001.3.16

[87] 国际公布 WO01/68752 英 2001.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.18

[71] 申请人 匹兹堡玻璃板工业俄亥俄股份有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 E·L·劳顿 V·维尔帕里  
W·B·赖斯 W·J·罗伯特森  
B·E·诺维奇 X·吴  
K·拉蒙-希林斯基

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所  
代理人 余 岚

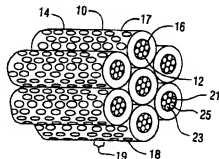
权利要求书 3 页 说明书 107 页 附图 7 页

[54] 发明名称 浸渍玻璃纤维瓣和包含该纤维瓣的制品

[57] 摘要

本发明提供一种织物，它包含至少一根具有多根纤维的纤维瓣，在所述至少一根纤维瓣的至少一部分表面上具有一种可与树脂相容的涂层组合物，所述至少一根纤维瓣用针状空气喷嘴单元测得的喷气输送阻力值大于 100,000 克力/克质量纤维瓣，所述喷嘴单元的内部喷气室直径为 2 毫米，喷嘴出口管的长度为 20 厘米，测量时纤维瓣的给料速率为 274 米/分钟，空气压力为 310 千帕。本发明还提供一种增强层组合物，它包含：(a) 至少一块基材，和 (b) 至少一种包括至少一根具有多根纤维的纤维瓣的织物，在所述至少一根纤维瓣的至少一部分表面上具有一种可与树脂相容的涂层组合物，所述至少一根纤维瓣用针状空气喷嘴单元测得的喷气输送阻力值大于 100,000 克力/克质量纤维瓣，所述喷嘴单元的内部喷气室直径为 2 毫米，喷嘴出口管的长

度为 20 厘米，测量时纤维瓣的给料速率为 274 米/分钟，空气压力为 310 千帕。



1. 一种织物,它包含至少一根具有多根纤维的纤维辫,在所述至少一根纤维辫的至少一部分表面上具有一种可与树脂相容的涂层组合物,
- 5 所述至少一根纤维辫用针状空气喷嘴单元测得的喷气输送阻力值大于100,000 克力/克质量纤维辫,所述喷嘴单元的内部喷气室直径为2毫米,喷嘴出口管的长度为20厘米,测量时纤维辫的给料速率为274米/分钟,空气压力为310千帕。
2. 如权利要求1所述的织物,其特征在于所述可与树脂相容的涂层组合物
- 10 是至少一种含水涂料组合物的残留物。
3. 如权利要求1所述的织物,其特征在于所述可与树脂相容的涂层组合物是粉末涂层组合物。
4. 如权利要求1所述的织物,其特征在于所述至少一根纤维辫包含至少一根玻璃纤维。
- 15 5. 如权利要求1所述的织物,其特征在于所述至少一根纤维辫包含多根玻璃纤维。
6. 如权利要求5所述的织物,其特征在于所述多根玻璃纤维选自E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维和E-玻璃衍生物纤维,以及上述任意玻璃纤维的混合物。
- 20 7. 如权利要求6所述的织物,其特征在于所述多根玻璃纤维是E-玻璃纤维。
8. 如权利要求6所述的织物,其特征在于所述多根玻璃纤维是E-玻璃衍生物纤维。
9. 如权利要求1所述的织物,其特征在于所述可与树脂相容的涂层组合物
- 25 包含许多颗粒。
10. 如权利要求9所述的织物,其特征在于所述许多颗粒由选自聚合物无机材料、非聚合物无机材料、聚合物有机材料、非聚合物有机材料、复合材料和上述任意物质的混合物的材料形成。
11. 如权利要求10所述的织物,其特征在于所述聚合物无机材料选自聚磷酸、聚硅烷、聚硅氧烷、聚锆烷、聚合硫、聚合硒、硅氧烷及上述任意物质的混合物。
- 30 12. 如权利要求10所述的织物,其特征在于所述非聚合物无机材料选自石

墨、金属、氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硫化物、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、氢氧化物以及上述任意物质的混合物。

13. 如权利要求 10 所述的织物,其特征 在于所述聚合物有机材料选自热固性材料、热塑性材料以及它们的混合物。

5 14. 如权利要求 13 所述的织物,其特征 在于所述聚合物有机材料是选自热固性聚酯、乙烯基酯、环氧树脂、酚醛塑料、氨基塑料、热固性聚氨酯、氨基甲酸酯官能的聚合物以及上述任意物质的混合物的热固性材料。

15 15. 如权利要求 13 所述的织物,其特征 在于所述聚合物有机材料是选自热塑性聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃、丙烯酸类聚合物、聚酰胺、热塑性聚氨酯、乙烯基聚合物以及上述任意物质的混合物的热塑性材料。

10 16. 如权利要求 10 所述的织物,其特征 在于所述复合材料选自其表面硬度不同于该表面以下颗粒内部硬度的颗粒。

17. 如权利要求 16 所述的织物,其特征 在于所述复合材料选自由一种主要材料经至少一种次要材料涂覆、包层或包封而形成的颗粒。

15 18. 如权利要求 16 所述的织物,其特征 在于所述复合材料选自由一种主要材料经不同形态的该主要材料涂覆、包层或包封而形成的颗粒。

19. 如权利要求 9 所述的织物,其特征 在于所述许多颗粒在 300°K 时热导率至少为 1 瓦特/(米·°K)。

20 20. 如权利要求 19 所述的织物,其特征 在于所述许多颗粒在 300°K 时热导率在 5-2000 瓦特/(米·°K)的范围内。

21. 如权利要求 9 所述的织物,其特征 在于所述至少一根纤维辫包括许多根玻璃纤维。

22. 如权利要求 21 所述的织物,其特征 在于所述许多颗粒的莫氏硬度值不超过所述至少一根纤维辫中任一玻璃纤维的莫氏硬度值。

25 23. 如权利要求 9 所述的织物,其特征 在于所述许多颗粒的莫氏硬度值为 0.5-6。

24. 如权利要求 9 所述的织物,其特征 在于所述许多颗粒的平均粒度足以使纤维辫湿润。

30 25. 如权利要求 24 所述的织物,其特征 在于所述许多颗粒用激光散射技术测得的平均粒度在 0.1-5 微米的范围内。

26. 如权利要求 9 所述的织物,其特征 在于所述可与树脂相容的涂层组合物还包含至少一种不同于所述许多颗粒的润滑材料。

27. 如权利要求 9 所述的织物, 其特征在于所述可与树脂相容的涂层组合物包含至少一种成膜材料。

28. 如权利要求 1 所述的织物, 其特征在于所述可与树脂相容的涂层组合物包含树脂反应性稀释剂。

- 5        29. 如权利要求 28 所述的织物, 其特征在于所述树脂反应性稀释剂是含有一个或多个能与环氧树脂体系反应的官能团的润滑剂, 所述官能团选自氨基、醇基、酰基、酸基和环氧基。

30. 如权利要求 1 所述的织物, 其特征在于所述至少一根纤维辫的喷气输送阻力值为 100,000-400,000 克力/克质量纤维辫。

- 10       31. 如权利要求 30 所述的织物, 其特征在于所述至少一根纤维辫的喷气输送阻力值为 120,000-300,000 克力/克质量纤维辫。

32. 如权利要求 1 所述的织物, 其特征在于所述可与树脂相容的涂层组合物的烧失量为 0.1-1.6。

33. 一种增强层合物, 它包含:

- 15       (a) 至少一块基材, 和

(b) 至少一种包括至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物, 在所述至少一根纤维辫的至少一部分表面上具有一种可与树脂相容的涂层组合物,

- 所述至少一根纤维辫用针状空气喷嘴单元测得的喷气输送阻力值大于 100,000 克力/克质量纤维辫, 所述喷嘴单元的内部喷气室直径为 2 毫米, 喷嘴出口管的长度为 20 厘米, 测量时纤维辫的给料速率为 274 米/分钟, 空气压力为 310 千帕。
- 20

34. 如权利要求 33 所述的增强层合物, 其特征在于所述增强层合物在织物纬纱方向的弯曲强度大于  $3 \times 10^7$  kg/m<sup>2</sup>。

35. 如权利要求 34 所述的增强层合物, 其特征在于所述增强层合物在织物纬纱方向的弯曲强度大于  $4.9 \times 10^7$  kg/m<sup>2</sup>。
- 25

36. 如权利要求 33 所述的增强层合物, 其特征在于所述至少一根纤维辫的喷气输送阻力值为 100,000-400,000 克力/克质量纤维辫。

37. 如权利要求 36 所述的增强层合物, 其特征在于所述至少一根纤维辫的喷气输送阻力值为 120,000-300,000 克力/克质量纤维辫。

- 30       38. 如权利要求 33 所述的增强层合物, 其特征在于所述可与树脂相容的涂层组合物的烧失量为 0.1-1.6。

## 浸渍玻璃纤维辫和包含该纤维辫的制品

5

## 相关申请

本申请是下述专利申请(a)-(d)的继续申请: (a)申请日为2000年7月20日、B. Novich等人题为“无机颗粒涂覆的玻璃纤维辫和包括它的制品”的美国专利申请 09/620,523; (b)申请日为2000年7月20日、B. Novich等人题为“无机颗粒涂覆的玻璃纤维辫和包括它的制品”的美国专利申请 09/620,524; (c)申请日为2000年7月20日、B. Novich等人题为“无机颗粒涂覆的玻璃纤维辫和包括它的制品”的美国专利申请 09/620,525 和(d)申请日为2000年7月20日、B. Novich等人题为“无机颗粒涂覆的玻璃纤维辫和包括它的制品”的美国专利申请 09/620,526。这些专利又是申请日为2000年5月11日、Novich等人题为“浸渍玻璃纤维辫和包括它的制品”的美国专利申请 09/668,916 的继续申请, 后者是申请日为2000年4月12日、B. Novich等人题为“浸渍玻璃纤维辫和包含它的制品”的美国专利申请 09/548,379 的继续申请, 后者是申请日为2000年3月16日、Novich等人题为“浸渍玻璃纤维辫和包含它的制品”的美国专利申请 09/527,034 的继续申请, 后者是下述(a)-(f)专利申请的部分继续申请。(a)国际申请日为1999年10月8日、B. Novich等人题为“玻璃纤维增强预浸渍体、层合物、电子线路板及并合织物的方法”的国际申请 PCT/US99/21443, 它是申请日为1998年10月13日、B. Novich等人题为“玻璃纤维增强层合物、电子线路板及并合织物的方法”的美国专利申请 09/170,578 的部分继续申请, 后者是申请日为1998年8月6日、B. Novich等人题为“玻璃纤维增强层合物、电子线路板及并合织物的方法”的美国专利申请 09/130,270(现已放弃)的部分继续申请, 后者是申请日为1998年3月3日、B. Novich等人题为“涂有无机润滑剂的玻璃纤维辫和包含它的制品”的美国专利申请 09/034,525(现已放弃)的部分继续申请; (b)申请日为1998年10月13日、B. Novich等人题为“涂有无机润滑剂的玻璃纤维辫和包含它的制品”的美国专利申请 09/170,780, 它是申请日为1998年3月3日、B. Novich等人题为“涂有无机润滑剂的玻璃纤维辫和包含它的制品”的美国专利申请 09/034,525(现已放弃)的部分继续申请; (c)申请日为1998年10月13日、B. Novich等人题为“涂有导热性无机实心颗粒的玻璃纤维辫和包含它的制品”的美国专利申请 09/170,781, 后者是申请日为

- 1998年3月3日的美国专利申请 09/034,663(现已放弃)的部分继续申请;(d) 申请日为1998年10月13日、B. Novich 等人题为“抑制玻璃纤维磨损失的方法”的美国专利申请 09/170,579,它是申请日为1998年3月3日的美国专利申请 09/034,078(现已放弃)的部分继续申请;(e) 国际申请日为1999年10月8日、
- 5 B. Novich 等人题为“浸渍玻璃纤维和包括它的制品”的国际申请 PCT/US99/21442,它是申请日为1998年10月13日、B. Novich 等人题为“浸渍玻璃纤维和包含它的制品”的美国专利申请 09/170,566 的部分继续申请,后者是申请日为1998年3月3日的美国专利申请 09/034,077(现已放弃)的部分继续申请;(f) 申请日为1998年10月13日、B. Novich 等人题为“涂无机颗粒的玻璃纤维和包含它的制品”的美国专利申请 09/170,565,它是申请日为
- 10 1998年3月3日的美国专利申请 09/034,056(现已放弃)的部分继续申请。

- 本申请要求以下美国临时申请的利益:60/133,075(申请日为1999年5月7日);60/133,076(申请日为1999年5月7日);60/136,110(申请日为1999年5月26日);60/146,337(申请日为1999年7月30日);60/146,605(申请日为1999
- 15 年7月30日);60/146,862(申请日为1999年8月3日);60/183,562(申请日为2000年2月18日)。

本发明总的涉及用于增强复合物的经涂覆纤维,更具体而言涉及能与掺入该纤维的基材相容的经涂覆纤维。

- 在热固性模塑操作中,需要良好的“湿透”(“wet-through”)性能(聚合物基
- 20 材渗透垫子或织物)和“湿润”(“wet-out”)性能(聚合物基材渗透垫子或织物中各纤维束或纤维)。与此相反,在典型的热塑性模塑操作中,主要关心的是良好的分散性(即纤维在热塑性材料中的良好分布性)。

- 在由纤维编织成织物以形成复合物或层合物的情况下,纤维除了要具有良好的湿透性和湿润性之外,还希望纤维表面上的涂层保护纤维免受加工过程
- 25 中的磨损、提供良好的可织造性(尤其是在喷气织机上),且与嵌有纤维的聚合物基材相容。然而,许多上浆组分不能与聚合物基材相容,会对玻璃纤维和聚合物基材之间的粘合力产生不利影响。例如,纺织纤维常用的上浆组分--淀粉通常就不能与聚合物基材相容。结果,这些不相容的材料必须在用聚合物基材浸渍之前从织物中除去。

- 30 可用多种技术除去所述不能与树脂相容的上浆材料,即对织物进行脱脂或脱油。除去这些不能与树脂相容的上浆材料的最常用方法是使织造织物长时间处于高温以热分解上浆材料(该方法通常被称为热清洁法)。常规热清洁法包括

于 380℃ 加热织物 60-80 小时。然而，这些热清洁步骤对玻璃纤维的强度是不利的，并不总能完全成功地除去不相容的材料，还会使织物被上浆材料分解产物所沾污。已尝试了其它除去上浆材料的方法，如水洗法和/或化学去除法。然而，这些方法通常需要显著改变上浆组合物的组成，以适应上述水洗和/或化学去除操作，而且在除去所有不相容上浆材料方面通常不如热清洁法那么有效。

此外，由于织造过程对纤维玻璃纱的磨损很大，因此用作经纱的纤维玻璃纱在织造之前通常要进行第二次涂覆步骤(通常被称为“经纱上浆(slashing)”)，使经纱涂上耐磨涂层(通常被称为“经纱上浆浆层”)，以利于使玻璃纤维的磨损降低到最小。经纱上浆浆层通常施涂在第一浆层外面，所述第一浆层在成纤操作中已事先涂覆在玻璃纤维上。然而，由于典型的经纱上浆浆层通常也不与聚合物基材相容，因此它们也必须在混入树脂之前从织造织物中去除。

此外，为了改进脱脂或脱油织物和聚合物树脂之间的粘合，需要在另一加工步骤(通常被称为“整理”)中向织物施涂整理浆层(finishing size)(通常是硅烷偶联剂和水)，再涂覆玻璃纤维。

所有这些无附加值的加工步骤(经纱上浆、脱脂或脱油及整理)都会延长织物的生产周期和提高成本。此外，这些加工步骤通常需要在生产设备和劳力方面大量投资。而且，这些加工步骤对织物的额外处理可能会导致织物损坏和降低质量。

人们已努力尝试提高一些上述加工步骤的效率或有效性。然而仍然需要能满足下述一个或多个要求的涂层：抑制玻璃纤维的磨损和断裂；与多种基材相容；实现基材良好的湿透性和湿润性。此外，如果涂层能适合于现代喷气织机以提高生产率的话则更好。而且，优选的是在织物形成中省去这些无附加值的加工步骤，仍然保持电子承载应用所需的织物质量且提供良好的层合性性能。

结合附图能更好地理解以上概述和下文较佳实例的详细说明。

图 1 是至少部分涂有本发明涂料组合物的经涂覆纤维辫的透视图；

图 2 是经涂覆纤维辫的透视图，所述纤维辫至少部分涂有上浆组合物，在至少一部分上浆组合物上涂有本发明的第二涂料组合物；

图 3 是经涂覆纤维辫的透视图，所述纤维辫至少部分涂有上浆组合物，在至少一部分上浆组合物上涂有第二涂料组合物；在至少一部分所述第二涂料组

合物上涂有本发明的第三涂料组合物；

图 4 是本发明复合物产品的顶视平面图；

图 5 是本发明织物的顶视平面图；



图 6 是将织物组合成本发明层合物的示意图；

图 7 是本发明电子元件承载物的剖面图；

图 8 和图 9 是本发明电子元件承载物的另一个实例的剖面图；

图 10 是在电子元件承载物的一层织物中成孔的方法的示意图；

5 图 11 是初始切削刃的钻头端视图；

图 12 是钻孔图案的示意图；

图 13 是电路图案的图。

本发明的纤维辫具有独特的涂层，该涂层不仅能较好地抑制纤维在加工过程中的磨损和断裂，而且提供了至少一种下述性能：形成复合物时的良好湿透  
10 性、湿润性和分散性。如以下定义的，“辫”是指具有多根纤维，即至少两根纤维。本文所用的“复合物”是指本发明经涂覆纤维辫与其它材料的结合，例如但不限于，一层或多层掺入经涂覆纤维辫的织物与聚合物基材组合形成层合物。本发明的经涂覆纤维辫还有其它的所需特性：良好的层合物强度、良好的热稳定性、良好的水解稳定性(即防止水沿纤维/聚合物基材界面迁移)、在高湿  
15 度、反应性酸和碱的存在下的低腐蚀性和低反应性，以及与多种聚合物基材的相容性(这样就无需在层合之前除去该涂层，尤其是用热清洁或加压力清洁)。

较好是，本发明的经涂覆纤维辫在织造和针织方面具有良好的加工性。本发明经涂覆的玻璃纤维辫单独地或组合地提供以下较佳特性：起毛和光晕少、断裂纤维少、纤维辫张力低、落毛飞花(fliability)多和插入时间(insertion time)  
20 短，该经涂覆玻璃纤维辫有助于织造和针织，能恒定地提供适用于印刷线路板的几乎无表面缺陷的织物。此外，本发明经涂覆纤维辫可适用于喷气织造工艺。本文所用的“喷气织造”是指通过从一个或多个喷气喷嘴中喷出的压缩空气流将纬纱插入经纱梭口的一种织物织造方法。

本发明的经涂覆纤维辫较好是具有一层独特的涂层，该涂层有助于沿纤维  
25 涂层表面导热。当本发明的这种经涂覆玻璃纤维用作电子线路板的连续加强件时，它能提供一种机制，提高沿该加强件方向的热散逸水平，使得来自热源(如芯片或电路)的热从电子器件中散出，从而防止电路器件、玻璃纤维和聚合物基材发生热降解和/或劣化。优选是，本发明的经涂覆玻璃纤维具有比基材更高的热导率相，即热散逸和热分散的优先途径，从而减少了电子线路板的差热膨胀  
30 和翘曲，提高了焊接可靠性。

较好的是，本发明的经涂覆玻璃纤维辫减少或消除了将导热性材料掺入基质树脂的必要性，由此改进了层合物制造操作并减少了高费用的对基材贮器的

清洗和维护。

本发明的经涂覆纤维辫较好是辫开松度(strand openness)高。本文所用的术语“辫开松度高”是指辫具有增大的截面积，且辫的纤维相互间不是紧密地缠绕。高的辫开松度有助于基材渗透或湿透纤维辫束。

- 5 由本发明纤维辫制得的本发明的复合物(特别是层合物)较好是具有至少一种下述性能：热膨胀系数低、抗挠强度良好、层间粘合强度良好以及水解稳定性良好(即抗水沿纤维/基质界面的迁移)。此外，由本发明纤维辫制得的本发明电子元件承载物和印刷线路板较好是具有至少一种以下性能：可钻孔性良好、抗金属迁移性(也被称为阴极-阳极成纤或 CAF)。参见 Tummala (Ed.)等，微电子封装手册 (Microelectronics Packaging Handbook) (1989)，第 896-897 页，和
- 10 IPC-TR-476B，“电化学迁移：印刷线路板和组装中的电化学引起的故障”(Electrochemical Migration: Electrochemically Induced Failures in Printed Wiring Boards and Assemblies) (1997)，该文献在此特别引为参考。本发明中可钻孔性良好的纤维辫具有至少一种下述性能：钻孔时工具磨损小和所钻之孔定位精确
- 15 性良好。

- 如上所述，通常织物的制作涉及对玻璃纤维纱和由此制得的织物进行多道无附加值的加工步骤，如经纱上浆、热清洁和整理。本发明较好地提供了形成织物、层合物、电子元件承载物和印刷线路板的方法，该方法在形成织物过程中无需使用无附加值的加工步骤，同时仍使织物具有适用于电子封装用途的质量。
- 20 本发明较佳实例的其它优点包括缩短生产周期、无需使用资本设备、降低织物处理和人工成本、织物质量良好且最终产品性能良好。

本发明还提供一种方法，该方法选用具有本发明独特涂层的纤维辫，来抑制纤维辫与其它固态物体(如卷绕、织造或针织设备的部件)接触或者由纤维间摩擦而造成的磨损。

- 25 除了实施例或另外指出，本说明书和权利要求书中用来表示组分、反应条件等的的所有用“约”表示的数值均应理解成在所有情况下可变化。因此，除非另外指出，以下说明书和权利要求书中所述的数值参数都是近似值，可根据本发明要获得的所需性能而变化。起码本文并不想限制等同论原则应用于权利要求书范围，每个数值参数应至少根据所报道的有效数字的数值和应用普通四舍
- 30 五入方法来加以确定。

尽管阐明本发明宽范围的数值范围和参数是近似值，但具体实施例中所列数值却尽可能地精确。然而，任何数值本身都包含其各自试验测量中存在的由

于标准偏差必然造成的一定误差。

附图中相同的编号表示相同的部分。现参见图 1，它示出了本发明的经涂覆纤维 10，它包含多根纤维 12。本文所用的“辫”表示许多的单根纤维，即至少两根纤维，辫可包含由不同的可纤维化材料制得的纤维。(纤维束也被称为“纱”)。术语“纤维”指单根纤维。尽管本发明并无限制，纤维 12 优选是平均标称纤维直径为 3-35 微米。本发明的平均标称纤维直径优选是 5 微米或更大。对于“细支纱”应用，平均标称纤维直径优选是 5-7 微米。

纤维 12 可由本领域技术人员已知的任何一种可纤维化的材料形成，所述材料包括可纤维化的无机材料，可纤维化的有机材料和它们的混合物。无机材料 10 和有机材料可以是人造材料，也可以是天然材料。本领域技术人员能理解，可纤维化的无机和有机材料还可以是聚合物材料。本文中所用术语“聚合物材料”是指由原子互相连接的长链形成的且在溶液或固态时缠结的大分子形成的材料 [1 James Mark 等的无机聚合物(Inorganic Polymers), Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992), 第 1 页, 在此引为参考。] 本文所用的术语“可纤维化的”是指能够形成整体连续的长丝、纤维、辫或纱的材料。

优选的是，纤维 12 由无机的可纤维化玻璃材料形成。本发明中所用的可纤维化玻璃材料包括但不限于：由可纤维化玻璃组合物制得的材料，如“E-玻璃”、“A-玻璃”、“C-玻璃”、“D-玻璃”、“R-玻璃”、“S-玻璃”和 E-玻璃衍生物。本文所用的“E-玻璃衍生物”是指含有少量氟和/或硼的玻璃组合物，最好是不含氟和/或不含硼的玻璃组合物。此外，本文所用的“少量氟”是指少于 0.5 重量%的氟，优选是少于 0.1 重量%的氟，“少量硼”是指少于 5 重量%硼，优选是少于 2 重量%硼。本发明所用的其它可纤维化玻璃材料例如是玄武岩和石纤维。较佳玻璃纤维由 E-玻璃或 E-玻璃衍生物形成。所述组合物对本领域技术人员是熟知的，考虑到本文已揭示的内容，申请人认为无需进一步讨论。

可由本领域已知的用于形成玻璃纤维的任何合适的方法来形成本发明的玻璃纤维。例如，可以用直接或间接的熔体成纤操作或者玻璃球熔体成纤操作来形成玻璃纤维。在直接熔体成纤操作中，原料在玻璃熔融炉中混合、熔融和均化。将熔融玻璃从熔融炉移到前炉并加入到成纤设备中，将熔融玻璃拉成连续玻璃纤维。在玻璃球熔体成纤操作中，预形成具有最终所需玻璃组成的玻璃片或玻璃球，将其加入到口模套中熔融并拉成连续玻璃纤维。若使用预熔融机，则先将玻璃球加入预熔融机中熔融，然后将熔融的玻璃加入成纤设备中，将玻璃被拉成连续纤维。本发明中优选是用直接熔体成纤操作来形成玻璃纤维

维。至于有关玻璃组合物及形成玻璃纤维方法的其它信息,参见 K. Loewenstein 的连续玻璃纤维的制造技术 (The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres) (第3版, 1993), 第30-44页, 47-103页和115-165页; 美国专利 4,542,106 和 5,789,329; 和 IPC-EG-140 “由'E'玻璃制得的印刷板用经整理织物 5 的说明书” (Specification for Finished Fabric Woven from 'E' Glass for Printed Boards), 第1页, 互联和封装电子线路学会(The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits)的出版物(1997年6月), 在此引为参考。

合适的非玻璃可纤维化的无机材料的例子包括但不限于: 陶瓷材料, 如碳化硅、碳、石墨、富铝红柱石、氧化铝和压电陶瓷材料。合适的可纤维化有机 10 材料的例子包括但不限于: 棉、纤维素、天然橡胶、亚麻、苧麻、大麻、剑麻和羊毛。合适的可纤维化有机聚合物材料的例子包括但不限于由聚酰胺(如尼龙和芳族聚酰胺)、热塑性聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯)、丙烯酸类聚合物(如聚丙烯腈)、聚烯烃、聚氨酯和乙烯基聚合物(如聚乙烯醇)形成的材料。本发明所用的非玻璃可纤维化材料和制造和加工这些纤维的方法 15 在聚合物科学与技术大全 (Encyclopedia of Polymer Science and Technology), 第6卷 (1967), 第505-712页中有详细说明, 在此特别引为参考。

应该理解, 如果需要的话, 本发明可使用任何上述材料的混合物或共聚物以及由任何上述材料形成的纤维的组合。此外, 术语辨包括至少两根由不同的可纤维化材料制得的不同纤维。在优选实例中, 本发明的纤维辨含有至少一种 20 玻璃纤维, 尽管还可含有其它种类的纤维。

现结合玻璃纤维辨进行本发明的概述, 尽管本领域技术人员会理解辨 10 可包含由如上所述本领域已知的任何可纤维化材料形成的纤维 12。因此, 下文关于玻璃纤维的讨论通常适用于如上所述的其它纤维。

继续参见图 1, 在一个优选实例中, 本发明纤维辨 10 中至少一根纤维 12, 25 较好是所有的纤维 12 在其表面 16 的至少一部分 17 上具有一层涂层组合物 14, 较好是涂料组合物的残留物, 以保护纤维表面 16 免受加工过程中的磨损和抑制纤维断裂。优选的是, 层 14 位于纤维 12 的整个外表面 16 或周边上。

本发明的涂料组合物较好是含水涂料组合物, 更好是能与树脂相容的含水涂料组合物。尽管由于安全原因不是很好, 若需要涂料组合物还是可以包含挥 30 发性有机溶剂(如醇和丙酮), 但优选是不含此类溶剂。此外, 本发明的涂料组合物可用作初始上浆组合物和/或二次上浆或涂层组合物。

在优选实例中所用的术语“上浆”、“(经)上浆的”或“上浆(操作)”是指

- 任何涂料组合物涂覆在纤维上。术语“初始上浆层”和“初始上浆”是指在成纤之后立即施涂在纤维上的涂料组合物。术语“二次上浆层”、“二次上浆”或“二次涂覆”是指施涂初始上浆层之后施涂在纤维上的涂料组合物。术语“三次上浆层”、“三次上浆”或“三次涂覆”是指施涂二次上浆层之后施涂在纤维上的涂料组合物。这些涂层可以在纤维掺入织物之前施涂在纤维上，也可以在纤维掺入织物之后施涂，例如涂覆织物。在另一个实例中，术语“上浆”、“(经)上浆的”或“上浆(操作)”还指在用热处理或化学处理除去至少一部分(较好是所有的)不与树脂相容的常规上浆组合物之后施涂在纤维上的涂料组合物(也称为“整理浆层”)，即整理浆层是施涂在掺入织物中的裸露的玻璃纤维上。
- 10 本文所用的术语“可与树脂相容”是指施涂到玻璃纤维上的涂料组合物能与将要掺入该玻璃纤维的基材相容，以使得该涂料组合物(或选定的涂料组分)能获得至少一种以下性能：在掺入基材之前无需除去(如脱脂或脱油)，有助于基材在常规加工过程中保持良好的湿透性和湿润性，获得具有所需物理性能和水解稳定性的最终复合物产品。
- 15 本发明的涂料组合物包含一个或多个，优选是许多个颗粒 18，当其施涂到多根纤维 12 的至少一根纤维 23 上时会粘合在所述至少一根纤维 23 的外表面 16 上，在纤维 10 的相邻玻璃纤维 23 和 25 之间提供一个或多个间隙空间 21，如图 1 所示。这些间隙空间 21 的大小一般与位于相邻纤维之间颗粒 18 的尺寸 19 相当。本发明的颗粒 18 较好是离散颗粒。本文所用术语“离散”是指在常规加工条件下颗粒不会聚结或结合形成连续膜，而是基本上保留其各自的差别且大体保持它们各自的形状或形式。本发明的离散颗粒可能会经历剪切(即在一个颗粒中除去一层或一片原子)，颈缩(即至少两个颗粒之间的二级相变)，和常规纤维加工操作中的部分聚结，但仍被认为是“离散”颗粒。
- 20 本发明的颗粒 18 优选是尺寸稳定的。本文所用术语“尺寸稳定的颗粒”是指在常规纤维加工条件下(例如织造、粗纺和其它加工操作过程中相邻纤维间产生的力)能大体保持其平均粒度和形状从而在相邻纤维 23、25 之间保持所需间隙空间 21 的颗粒。换言之，优选的是在通常的玻璃纤维加工条件(如温度处于高达 25℃、较好是高达 100℃、更好是高达 140℃)下，尺寸稳定的颗粒不会在涂料组合物中破碎、溶解或明显变形，而使所形成颗粒的最大尺寸小于选定的平均粒度。此外，在玻璃纤维加工条件下，更好是在复合物加工条件(加工温度超过 150℃)下，颗粒 18 的尺寸不应明显扩大或膨胀。本文所述的颗粒“尺寸不应明显扩大”是指在加工过程中颗粒的尺寸不应膨胀或增加至超过其初始

尺寸的大约3倍。此外,本文所用术语“尺寸稳定的颗粒”包括结晶颗粒和非晶颗粒。

优选的是,本发明的涂料组合物主要不含可热膨胀的颗粒。本文所用术语“可热膨胀的颗粒”是指填充有或含有一种材料的颗粒,该颗粒在处于足以使该材料挥发的温度时尺寸会膨胀或明显扩大。因此,这些可热膨胀的颗粒在常规加工条件下由于颗粒中所述材料(如发泡剂)的相变而发生膨胀。因此,术语“非热膨胀的颗粒”是指在常规纤维加工条件下不会由于颗粒中所述材料的相变而发生膨胀的颗粒。在本发明的一个实例中,涂料组合物包含至少一种非热膨胀的颗粒。

可热膨胀的颗粒通常是中间具有空腔的中空颗粒。在本发明的一个非限制性实例中,该空腔可以至少部分充填有非固态物质,如空气、液体和/或凝胶。

本文所用术语“主要不含可热膨胀的颗粒”是指所含可热膨胀的颗粒以固体总量计小于50重量%,更好是小于35重量%。更优选的是,本发明的涂料组合物基本上不含可热膨胀的颗粒。此处所用术语“基本上不含可热膨胀的颗粒”是指上浆组合物包含以固体总量计少于20重量%、更好是少于5重量%、最好是少于0.001重量%的可热膨胀颗粒。

颗粒18优选是非蜡质的。术语“非蜡质”指用于形成颗粒的材料不是蜡质的。本文所用术语“蜡质”指材料主要由平均碳链长度为25-100个碳原子的非缠结烃链组成。[<sup>2</sup> L.H. Sperling Introduction of Physical Polymer Science, John Wiley and Sons, Inc. (1986),第2-5页,在此特别引为参考。][<sup>3</sup> W. Pushaw等“微粒化蜡和在水体系中蜡分散液的应用”(Use of Micronised Waxes and Wax Dispersions in Waterborne Systems) Polymers, Paint, Colours Journal, 卷189,第4412号,1999年1月,第18-21页,在此特别引为参考]。

在本发明的一个优选实例中,本发明的颗粒18是离散、尺寸稳定的非蜡质颗粒。

颗粒18可具有任何所需的形状或构型。尽管本发明并无限制,合适的颗粒形状例如包括球形(如珠、微球或中空球)、立方形、片状或针状(细长或纤维状的)。此外,颗粒18可具有中空、多孔或无孔或其组合的内部结构,如具有多孔壁或实心壁的中空中心。有关合适的颗粒特性的更多信息可参见 H. Katz等(Ed.) 填料和塑料手册 (Handbook of Fillers and Plastics) (1987) 第9-10页,在此引为参考。

颗粒18可由选自聚合物或非聚合物无机材料、聚合物或非聚合物有机材

料、复合材料以及它们的混合物的材料形成。本文所用术语“聚合物无机材料”是指主链重复单元以除碳之外的一种或多种元素为基的聚合物材料。更多信息可参见 J. E. Mark 等, 第 5 页, 在此引为参考。本文所用术语“聚合物有机材料”指具有以碳为基的主链重复单元的合成聚合物材料、半合成聚合物材料和天然聚合物材料。

本文所用“有机材料”是指含碳化合物, 其中碳通常与碳和氢相连, 通常也与其它元素相连, 它不包括二元化合物如碳氧化物、碳化物、二硫化碳等, 三元化合物如金属氰化物、金属羰基化合物、光气、羰基硫化物等, 含碳的离子化合物如金属碳酸盐(例如碳酸钙和碳酸钠)。参见 R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (第 12 版, 1993) 的第 761-762 页和 M. Silberberg, Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change (1996) 的第 586 页, 在此引为参考。

本文所用术语“无机材料”是指任何非有机材料。

本文所用术语“复合材料”是指两种或多种不同材料的混合物。由复合材料形成的颗粒的表面硬度通常不同于该表面以下颗粒内部的硬度。更具体地说, 可采用本发明已知的任何方法对颗粒表面进行改性, 包括但不限于使用本领域已知的技术化学或物理地改变其表面特性, 以使颗粒的表面硬度等于或小于玻璃纤维的硬度, 而颗粒表面下方的硬度大于玻璃纤维的硬度。例如, 颗粒可由一种主要材料经一种或多种次要材料涂覆、包层或包封而制得, 以获得具有更软表面的复合颗粒。在另一个实例中, 由复合材料制成的颗粒可由一种主要材料经不同形态的该主要材料涂覆、包层或包封而制成。有关本发明所用颗粒的更多信息可参见 G. Wypych, Handbook of Fillers, 第二版 (1999), 第 15-202 页, 在此引为参考。

用于形成本发明颗粒 18 的代表性的非聚合物无机材料包括选自石墨、金属、氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硫化物、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐和氢氧化物的无机材料。用来形成颗粒 18 的合适的无机氮化物例如但不限于氮化硼, 这是本发明的一个优选实例。特别好的是具有六方晶体结构的氮化硼颗粒。可用的无机氧化物例如但不限于氧化锌。合适的无机硫化物包括二硫化钼、二硫化钨、二硫化钨和硫化锌。有用的无机硅酸盐包括硅酸铝和硅酸镁(如蛭石)。合适的金属包括钼、铂、钨、镍、铝、铜、金、铁、银, 以及上述金属的合金和混合物。

在本发明另一个非限制性实例中, 颗粒 18 由固态润滑剂材料制成。本文

- 所用术语“固态润滑剂”是指用在两个表面之间保护表面在相对运动过程中免遭损伤和/或降低摩擦和磨损的任何固体。在一个实例中,所述固态润滑剂是无机固态润滑剂。本文所用术语“无机固态润滑剂”是指具有特征晶体晶形的固态润滑剂,所述特征晶体晶形能使润滑剂剪切成能相互容易滑动的平薄片,从而在纤维表面(较好是玻璃纤维表面)和相邻固体表面之间(这两个表面上至少有一个是运动的)产生抗摩擦润滑效果。参见 R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary (第 12 版, 1993) 第 712 页, 在此引为参考。摩擦是指对一个固体在另一个固体上滑动的抵抗作用。参见 F. Clauss, Solid Lubricants and Self-Lubricating Solid (1972), 第 1 页, 在此引为参考。
- 10 在本发明的一个非限制性实例中, 颗粒 18 具有片状结构。具有片状结构的颗粒由多片呈六方排列的原子片或板组成, 在片的内部有强键合, 在片与片之间是弱的范德华键合, 在片之间形成低剪切强度。片状结构的一个非限制性例子是六方晶体结构。K. Ludema, Friction, Wear, Lubrication (1996) 第 125 页, Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids, 第 19-22, 42-54, 75-77, 80-81, 82, 90-102, 113-120 和 128 页; W. Campbell, “固态润滑剂”, Boundary Lubrication: An Appraisal of World Literature, ASME Research Committee on Lubrication (1969), 第 202-203 页, 在此引为参考。本发明还可使用具有片状富勒烯(巴基球)结构的无机实心颗粒。
- 15

- 适合于形成本发明颗粒 18 的具有片状结构的合适材料的例子包括但不限于: 氮化硼、石墨、金属二硫属元素化合物、云母、滑石、石膏、高岭土、方解石、碘化镉、硫化银, 及其上述物质的混合物。较佳的材料包括氮化硼、石墨、金属二硫属元素化合物和它们的混合物。合适的金属二硫属元素化合物包括二硫化铝、二硒化铝、二硫化铌、二硒化铌、二硫化钨、二硒化钨及其它们的混合物。
- 20

- 在一个实例中, 颗粒 18 由具有片状结构的无机固态润滑剂材料形成。用于本发明涂料组合物的具有片状结构的无机固态润滑剂材料例如但不限于氮化硼, 优选是具有六方晶体结构的氮化硼。由氮化硼、硫化锌和蒙脱土形成的颗粒在与聚合物基材(如尼龙 6,6)形成复合物时还提供良好的白度。
- 25

- 适用于本发明的由氮化硼形成的颗粒的非限制性例子是 POLARTHERM® 100 系列 (PT 120, PT 140, PT 160 和 PT 180); 300 系列 (PT 350) 和 600 系列 (PT 620, PT 630, PT 640 和 PT 670) 氮化硼粉末颗粒, 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio. Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio (1996) 的技术公报“用于聚合物材料的热导性填料 PolarTherm®”, 在此
- 30



引为参考。这些颗粒于 25℃ 时的热导率为 250-300 瓦特/(米·°K)，介电常数为 3.9，体积电阻率为  $10^{15}$  欧姆-厘米。100 系列粉末颗粒的平均粒度为 5-14 微米，300 系列粉末颗粒的平均粒度为 100-150 微米，600 系列粉末颗粒的平均粒度为 16 至大于 200 微米。具体如供应商报道，POLARTHERM 160 颗粒的平均粒度为 6-12 微米，粒度范围为亚微米至 70 微米，其粒度分布如下：

% >	10	50	90
尺寸 (微米)	18.4	7.4	0.6

根据该分布，被测量的 POLARTHERM® 160 氮化硼颗粒中，有 10% 的平均粒度大于 18.4 微米。本文所用“平均粒度”是指颗粒粒度的平均值。

10 可用已知的激光散射技术测量本发明颗粒的平均粒度。在本发明一个非限制性实例中，使用波长为 750 nm 激光束的 Beckman Coulter LS 230 激光衍射粒度仪测量颗粒的粒度，并假设颗粒为球形，即“粒度”指完全包围该颗粒的最小球。例如，用 Beckman Coulter LS 230 粒度分析仪测得的 POLARTHERM® 160 氮化硼颗粒的平均粒度为 11.9 微米，其粒度范围是亚微米至 35 微米，粒度分布如下：

% >	10	50	90
尺寸 (微米)	20.6	11.3	4.0

根据该分布，被测量的 POLARTHERM® 160 氮化硼颗粒中，有 10% 的平均粒度大于 20.6 微米。

20 在本发明另一个非限制性实例中，颗粒 18 由不可水合的无机材料形成。本文所用“不可水合”指无机颗粒不能与水分子反应形成水合物，不含水合水或结晶水。“水合物”是水分子与一种物质反应生成的其中 H-OH 键未断开的物质。参见 R. Lewis Sr. Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (第 12 版, 1993), 第 609-610 页, T. Perros, Chemistry, (1967), 第 186-187 页, 在此引为参考。

25 在水合物的化学式中，水分子通常通过中圆点加在后面，如  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (滑石)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (高岭土)。在结构上，可水合的无机材料在一层晶格内至少包含一个羟基(但不包括单元结构表面中的羟基或在其表面上或通过毛细管作用吸水的材料)，例如 J. Mitchell, Fundamentals of

Soil Behavior (1976) 中第 34 页图 3.8 中示出的高岭土结构和 H. van Olphen, Clay Colloid Chemistry (第二版, 1977) 中第 62 页图 18 和 19 分别所示的 1:1 和 2:1 层矿物结构, 上述文献在此引为参考。一“层”晶格是多层片的组合, 是多个原子平面的组合。(参见 Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America (1977), 第 196-199 页, 在此引为参考)。一层和层间材料(如阳离子)的集合体被称为单元结构。

水合物含有配位水和/或结构水, 配位水与水合材料中的阳离子配位, 非经结构断裂不能除去, 结构水占据结构中的空隙以增强静电能量而不会破坏电荷平衡。R. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry (1948), 第 276 页, 该文献在此引为参考。一般来说, 涂料组合物含有不超过 50 重量%的可水合颗粒。在本发明的一个非限制性实例中, 涂料组合物优选是基本上不含可水合颗粒。此处所用术语“基本上不含可水合颗粒”指涂料组合物包含以固体总量计少于 20 重量%的可水合颗粒, 更好是少于 5 重量%, 最好是少于 0.001 重量%。在本发明的一个实例中, 颗粒 18 由不可水合的无机固态润滑剂材料形成。

本发明的涂料组合物除上述不可水合的无机材料形成的颗粒以外, 还可含有由可水合或已水合的无机材料形成的颗粒, 或者用后者代替前者。这些可水合无机材料的非限制性例子是粘土矿物页硅酸盐, 包括云母(如白云母)、滑石、蒙脱土、高岭土和石膏。如上所述, 由所述可水合或已水合的材料形成的颗粒通常不超过涂料组合物中颗粒的 50 重量%。

在本发明另一个实例中, 颗粒 18 可由非聚合物的有机材料形成。用于本发明的非聚合物有机材料的例子包括但不限于硬脂酸盐(如硬脂酸锌和硬脂酸铝)、炭黑和硬脂酰胺。

在本发明另一个实例中, 颗粒 18 可由无机聚合物材料制得。可用的无机聚合物材料的非限定性例子包括聚磷腈、聚硅烷、聚硅氧烷、聚锗烷 (polygermanes)、聚合硫(polymeric sulfur)、聚合硒(polymeric selenium)、硅氧烷及其上述物质的混合物。适用于本发明的由无机聚合物材料形成的颗粒的非限定性具体例子是 TOSPEARL, 它是一种购自 Toshiba Silicones Company Ltd. of Japan 的由交联聚硅氧烷形成的颗粒。[<sup>4</sup> 参见 R.J. Perry "Applications for Cross-Linked Siloxane Particles" Chemtech, 1999 年 2 月, 第 39-44 页。]

在本发明的另一个实例中, 颗粒 18 可由合成的有机聚合物材料形成。合适的有机聚合物材料包括但不限于热固性材料和热塑性材料。合适的热固性材料包括热固性聚酯、乙烯基酯、环氧材料、酚醛塑料、氨基塑料、热固性聚氨

酯、及其上述物质的混合物。由环氧材料形成的较佳合成聚合物颗粒的具体非限定性例子是环氧微凝胶颗粒。

- 合适的热塑性材料包括热塑性聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃、丙烯酸类聚合物、聚酰胺、热塑性聚氨酯、乙烯基聚合物以及上述物质的混合物。优选的热塑性聚酯包括但不限于聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚苯二甲酸乙二醇酯。优选的聚烯烃包括但不限于聚乙烯、聚丙烯和聚异丁烯。优选的丙烯酸类聚合物包括苯乙烯与丙烯酸单体的共聚物和含甲基丙烯酸酯的聚合物。由丙烯酸类共聚物形成的合成聚合物颗粒的非限制性例子是 RHOPLEX® B-85 [<sup>5</sup> 参见 "Chemicals for the Textile Industry", 1987 年 9 月, 购自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania], 它是一种不透明的非交联固态丙烯酸类颗粒乳液; ROPAQUE® HP-1055 [<sup>6</sup> 参见 Rohm and Haas Company Philadelphia, Pennsylvania 1994 年 10 月题为 "ROPAQUE® HP-1055, Hollow Sphere Pigment for Paper and Paperboard Coatings" 的产品性能单第 1 页, 在此引为参考], 它是一种不透明、非成膜的苯乙烯丙烯酸类聚合物合成颜料, 其粒度为 1.0 微米, 固体含量为 26.5 重量%, 孔隙体积为 55%; ROPAQUE® OP-96 [<sup>7</sup> 参见 Rohm and Haas Company Philadelphia, Pennsylvania 1997 年 4 月题为 "Architectural Coatings-ROPAQUE® OP-96, The All Purpose Pigment" 的产品技术公报第 1 页, 在此引为参考] 和 ROPAQUE® HP-543P [<sup>8</sup> ROPAQUE® HP-543P 和 ROPAQUE® OP-96 是相同的材料, 在油漆工业中被称为前者, 而在涂料工业中被称为后者], 这两种产品相同, 均为不透明的非成膜苯乙烯丙烯酸类聚合物合成颜料分散液, 其粒度为 0.55 微米, 固体含量为 30.5 重量%; ROPAQUE® OP-62 LO [<sup>9</sup> 参见 Rohm and Haas Company Philadelphia, Pennsylvania 1997 年 4 月题为 "Architectural Coatings-ROPAQUE® OP-96, The All Purpose Pigment" 的产品技术公报第 1 页, 在此引为参考], 它也是一种不透明的非成膜苯乙烯丙烯酸类聚合物合成颜料分散液, 其粒度为 0.40 微米, 固体含量为 36.5 重量%。上述具体颗粒均购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania。

- 本发明的颗粒 18 还可由半合成的有机聚合物材料和天然聚合物材料形成。本文所用“半合成材料”是经化学改性的天然材料。合适的用来形成颗粒 18 的半合成有机聚合物材料包括但不限于纤维素, 如甲基纤维素和乙酸纤维素; 改性淀粉, 如乙酸淀粉和淀粉羟乙醚。合适的用来形成颗粒 18 的天然聚合物材料包括但不限于多糖, 如淀粉; 多肽, 如酪蛋白; 天然烃, 如天然橡胶和杜仲胶。

在本发明的一个非限制性实例中, 聚合物颗粒 18 由疏水性聚合物材料形成, 用来降低或限制经涂覆纤维的吸湿性。这些疏水性聚合物材料的非限制性例子包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。聚苯乙烯共聚物的非限制性例子包括 ROPAQUE® HP-1055、ROPAQUE® OP-96、  
5 ROPAQUE® HP-543P 和 ROPAQUE® OP-62 LO 颜料 (每一种均在上文说明过)。

在本发明的另一个非限制性实例中, 聚合物颗粒 18 由玻璃化转变温度( $T_g$ )和/或熔点高于 25°C (优选是高于 50°C) 的聚合物材料形成。

在本发明的另一个非限制性实例中, 颗粒 18 可以是中空颗粒, 制备它的  
10 材料可选自聚合物和非聚合物的无机材料、聚合物和非聚合物的有机材料、复合材料、以及上述物质的混合物。用于形成中空颗粒的合适材料的非限制性例子如上所述。用于本发明中空聚合物颗粒的非限制性例子是 ROPAQUE® HP-1055、ROPAQUE® OP-96、ROPAQUE® HP-543P 和 ROPAQUE® OP-62 LO 颜料 (每一种均在上文说明过)。至于可用于本发明的其它中空颗粒的非限制性例  
15 子, 可参见 H. Katz 等(Ed.) (1987) 第 437-452 页, 在此引为参考。

用于本发明涂料组合物的颗粒 18 在水中可以分散液、悬浮液或乳液形式存在。如果需要, 可向分散液、悬浮液或乳液中加入其它溶剂, 如矿物油或醇 (优选是少于 5 重量%)。优选的由无机材料形成的颗粒分散液的非限制性例子是 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC, 它是 25 重量%氮化硼颗  
20 粒在水中的分散液, 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee. "ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC" 这本 ZYP Coatings Inc. 的技术公报, 在此引为参考。根据该技术公报, 该产品中氮化硼颗粒的平均粒度小于 3 微米, 且含有 1% 的硅酸镁铝以使氮化硼颗粒与施涂分散液的基材结合。用 Beckman Coulter LS 230 粒度分析仪对 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-  
25 CONC 25 氮化硼进行独立试验, 测得其平均粒度为 6.2 微米, 粒度范围为亚微米至 35 微米, 其粒度分布如下:

% >	10	50	90
尺寸 (微米)	10.2	5.5	2.4

根据该分布, 被测量的 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC  
30 氮化硼颗粒中, 有 10% 的平均粒度大于 10.2 微米。

其它购自 ZYP Coatings 的有用产品包括 BORON NITRIDE LUBRICOAT® 油漆、和 BRAZE STOP 和 WELD RELEASE 产品。由丙烯酸类聚合物和共聚物形成的合成聚合物颗粒乳液和分散液的具体非限制性例子包括：RHOPLEX® B-85 丙烯酸类乳液(如上所述)、RHOPLEX® GL-623 [<sup>10</sup> 参见 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania 1997 年 3 月的题为“Rhoplex® GL-623, Self-Crosslinking Acrylic Binder of Industrial Nonwovens”的产品性能页, 在此引为参考], 它是全丙烯酸类形式的聚合物乳液, 其固体含量为 45 重量%, 玻璃化转变温度为 98°C; EMULSION E-2321 [<sup>11</sup> 参见 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania 1990 年的题为“Building Products Industrial Coatings - Emulsion E-2321”的产品性能页, 在此引为参考], 它是一种硬质甲基丙烯酸酯聚合物乳液, 其固体含量为 45 重量%, 玻璃化转变温度为 105°C; ROPAQUE® OP-96 和 ROPAQUE® HP-543P (如上所述), 它是粒度为 0.55 微米、固体含量为 30.5 重量%的分散液; ROPAQUE® OP-62 LO (如上所述), 它是颗粒为 0.40 微米、固体含量为 36.5 重量%的分散液; ROPAQUE® HP-1055 (如上所述), 它是固体含量为 26.5 重量%的分散液, 所有这些产品均得自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania。

在本发明特别好的一个实例中, 涂料组合物包含至少一种无机颗粒和至少一种热塑性材料的混合物, 所述无机颗粒较好是氮化硼, 更好是以商品名 POLARTHERM®和/或 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 购得的氮化硼, 所述热塑性材料较好是苯乙烯和丙烯酸类单体的共聚物, 更好是以商品名 ROPAQUE®购得的共聚物。

选择颗粒 18 以获得足以实现相邻纤维之间所需间距的平均粒度 19。例如, 施涂到要在喷气织机上加工的纤维 12 上的上浆组合物中混有颗粒 18 的平均粒度 19 优选是在至少两根相邻纤维之间提供足够间距以使纤维 10 得以喷气输送经过织机。本文所用“喷气织机”指以本领域普通技术人员熟知的方法通过从一个或多个喷气喷嘴中喷出的压缩空气流将纬纱插入经纱梭口的一种织机。在另一个例子中, 施涂到要用聚合物基材浸渍的纤维 12 上的上浆组合物中混有颗粒 18 的平均粒度 19 应加以选择, 以在至少两根相邻纤维之间提供足够间距使得纤维 10 具有良好的湿透性和湿润性。

尽管本发明并无限制, 但优选是颗粒 18 用激光散射技术测得的平均粒度不大于 1000 微米, 更好是 0.001-100 微米, 最好是 0.1-25 微米。

在本发明的具体非限制性实例中, 颗粒 18 的平均粒度 19 至少为 0.1 微米,

较好是至少为 0.5 微米，粒度范围是 0.1 微米至 5 微米，较好是 0.5 微米至 2 微米。在本发明的一个实例中，颗粒 18 的平均粒度 19 通常小于要施涂涂料组合物的纤维 12 的平均直径。已观察到，由具有一层含如上所述平均粒度 19 的颗粒 18 的初始上浆组合物残留物层 14 的纤维瓣 10 制得的加捻纱能有利地在相邻纤维 23 和 25 之间提供足够间距以获得喷气织造性(即喷气输送经过织机)，同时保持纤维瓣 10 的整体性并提供用聚合物基材浸渍时可接受的湿透性和湿润性。

在本发明另一个非限制性具体实例中，颗粒 18 的平均粒度 19 至少为 3 微米，优选至少为 5 微米，范围在 3-1000 微米，较好是 5-1000 微米，更好是 10-25 微米。本实例中优选的还有颗粒 18 的平均粒度 19 通常与玻璃纤维的平均标称直径相当。已观察到，由涂有粒度在上述范围内的颗粒的纤维瓣制得的织物在用聚合物基材浸渍时具有良好的湿透性和湿润性。

本领域技术人员能认识到，可以将一种或多种具有不同平均粒度 19 的颗粒 18 的混合物混入本发明的涂料组合物中，以赋予纤维瓣 10 和由它随后制得的产品所需的性能和加工特性。更具体而言，可以适量组合使用不同粒度的颗粒 15 以提供具有良好喷气输送性能的纤维瓣和提供具有良好湿透性和湿润性的织物。

在成纤和随后加工过程(如织造或粗纺)中，纤维与相邻纤维和/或与玻璃纤维接触的其它固态物体或物质的粗糙面接触会遭到磨损。本文所用“磨损”指纤维与硬度足以造成其损伤的材料的颗粒、边缘或整体磨擦接触造成刮伤或划伤小块纤维表面或纤维断裂。参见 K. Ludema 第 129 页，在此引为参考。纤维瓣的磨损会对纤维瓣产生不利影响，例如加工过程中纤维瓣断裂和产品(如织造布和复合物)的表面缺陷，增大了废品率和制造成本。

例如在成纤步骤中，纤维(特别是玻璃纤维)在卷绕成卷筒之前会与固态物体(如金属拉丝集束器和导丝器或回绕件)接触。在织物合并操作(如编织或织造)中，玻璃纤维瓣与固态物体，如纤维合并装置(如织机或编织机)的一些部件接触，会造成所接触的玻璃纤维 12 的表面 16 磨损。织机与玻璃纤维接触的部件的例子包括喷气头和梭子。这些固态物体表面不平部分的硬度值高于玻璃纤维，会使玻璃纤维磨损。例如，加捻框架、织机和编织机的许多部分都由金属材料(如钢)形成，其莫氏硬度高达 8.5 [<sup>12</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页]。玻璃纤维瓣与这些固态物体的不平部分接触造成的磨损会导致加工过程中纤维瓣断裂和产品(如织造布和复合物)表面缺陷，增大了废品率和制造

成本。

在本发明的另一个非限制性实例中，为了使磨损最小，颗粒 18 的硬度值不超过(即小于或等于)玻璃纤维的硬度值。颗粒和玻璃纤维的硬度值可以用任何常规硬度测量方法(如 Vickers 或 Brinell 硬度)来测量，但较好是根据原始莫氏硬度标度来确定，它用 1-10 级来度量材料表面的相对抗刮性。玻璃纤维的莫氏硬度值通常为 4.5-6.5，通常为 6。R. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1975), 第 F-22 页，在此引为参考。在该实例中，颗粒 18 的莫氏硬度值优选是在 0.5-6 的范围内。下表 A 给出了几种适用于本发明的由无机材料制得颗粒的非限制性例子的莫氏硬度值。

10

表 A

颗粒材料	莫氏硬度 (原始标度)
氮化硼	2 <sup>13</sup>
石墨	0.5-1 <sup>14</sup>
二硫化钼	1 <sup>15</sup>
滑石	1-1.5 <sup>16</sup>
云母	2.8-3.2 <sup>17</sup>
高岭土	2.0-2.5 <sup>18</sup>
石膏	1.6-2 <sup>19</sup>
方解石(碳酸钙)	3 <sup>20</sup>
氟化钙	4 <sup>21</sup>
氧化锌	4.5 <sup>22</sup>
铝	2.5 <sup>23</sup>
铜	2.5-3 <sup>24</sup>
铁	4-5 <sup>25</sup>
金	2.5-3 <sup>26</sup>
镍	5 <sup>27</sup>
钨	4.8 <sup>28</sup>
铂	4.3 <sup>29</sup>
银	2.5-4 <sup>30</sup>
硫化锌	3.5-4 <sup>31</sup>

- [<sup>13</sup> K. Ludema, Friction, Wear, Lubrication, (1996)第 27 页, 该文献在此引为参考。
- <sup>14</sup>R. Weast(Ed), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1975)第 F-22 页。
- 5       <sup>15</sup> R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary (第 12 版, 1993)第 793 页, 该文献在此引为参考。
- <sup>16</sup> Hawley's Condensed Chemical Dictionary (第 12 版, 1993)第 1113 页, 该文献在此引为参考。
- <sup>17</sup> Hawley's Condensed Chemical Dictionary (第 12 版, 1993)第 784 页, 该文献在此引为参考。
- 10       <sup>18</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>19</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>20</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页,
- <sup>21</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页,
- 15       <sup>22</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页,
- <sup>23</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页,
- <sup>24</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>25</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>26</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- 20       <sup>27</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>28</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>29</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>30</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>31</sup> R. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (第 71 版, 1990)第 4-158 页]
- 25

如上所述, 莫氏硬度标度涉及材料的抗刮性。因此本发明还想到了表面硬度与其表面下方的内部硬度不同的颗粒。更具体地说, 如上所述, 可用本领域已知的任何方法对颗粒表面进行改性, 包括但不限于应用本领域已知的技术化学地改变颗粒的表面特性, 使颗粒的表面硬度小于或等于玻璃纤维的硬度, 而颗粒表面下方的硬度大于玻璃纤维的硬度。在另一个实例中, 颗粒可由一种主要材料经涂覆、包层或包封一种或多种次要材料制得, 以形成具有更软表面的

30



复合材料。或者，颗粒可由一种主要材料经涂覆、包层或包封不同形态的该主要材料制成，以形成具有更软表面的复合材料。

在一个非限制性实例中，可在由无机材料(如碳化硅或氮化铝)形成的无机颗粒上形成二氧化硅、碳酸盐或纳米级粘土(nanoclay)涂层，以形成可用的复合颗粒。在另一个实例中，无机颗粒可以与偶联剂反应，所述偶联剂具有能与无机颗粒共价键合的官能度和能够交联形成成膜材料或可交联树脂的官能度。这些偶联剂描述于美国专利 5,853,809 第 7 栏第 20 行至第 8 栏第 43 行，在此引为参考。有用的硅烷偶联剂包括缩水甘油基、异氰酸基、氨基或氨基甲酰基官能的硅烷偶联剂。在另一个非限制性例子中，可使带有烷基侧链的硅烷偶联剂与无机氧化物形成的无机颗粒表面相互作用，形成具有“较软”表面的可用复合颗粒。其它实例包括对由非聚合物的或聚合物的材料形成的颗粒用不同的非聚合物的或聚合物的材料进行包层、包封或涂覆。这种复合颗粒的具体非限定性例子是购自 Pierce and Stevens Corporation of Buffalo, NY 的 DUALITE，它是涂有碳酸钙的合成聚合物颗粒。

在本发明的一个实例中，颗粒 18 是导热性的，即在温度为 300K 时的热导率较好至少是 0.2 瓦/(米·K)，更好是至少 0.5 瓦/(米·K)。在一个非限制性实例中，在 300K 温度时测得的颗粒 18 热导率至少为 1 瓦/(米·K)，更好至少为 5 瓦/(米·K)。在一个优选实例中，在 300K 温度时测得的颗粒热导率至少为 25 瓦/(米·K)，更好至少是 30 瓦/(米·K)，再好至少是 100 瓦/(米·K)。在另一个优选实例中，在 300K 温度时测得的颗粒热导率为 5-2000 瓦/(米·K)，较好是 25-2000 瓦/(米·K)，更好是 30-2000 瓦/(米·K)，最好是 100-2000 瓦/(米·K)。本文所用“导热性”是指由颗粒本身传导热量的能力。参见 R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary (第 12 版, 1993) 第 305 页，在此引为参考。

可用本领域技术人员已知的任一种方法测量材料的热导率。例如，若待测材料的热导率在 0.001-100 瓦/(米·K)的范围内时，材料的热导率优选按 ASTM C-177-85(在此引作参考)保护热板法(guarded hot plate method) 在 300K 时测得。若待测材料的热导率在 20-1200 瓦/(米·K)的范围内时，材料的热导率可根据 ASTM C-518-91(在此引为参考)用保护热通量传感器方法(guarded hot flux sensor method)测得。换言之，若热导率在 0.001-20 瓦/(米·K)的范围内时，要使用保护热板法。若热导率超过 100 瓦/(米·K)时，要使用保护热通量传感器方法。对于 20-100 瓦/(米·K)的范围，两种方法均可使用。

在保护热板法中，用保护热板装置对两个基本相同的样品进行测试，所述

- 装置具有保护加热单元、两块辅助加热板、两个冷却单元、边缘绝缘件(edge insulation)、温控的次级保护和温度传感读数系统。将样品放在保护加热单元的任一面，使样品的另一面与辅助加热单元接触。然后将装置加热至所需的试验温度保持一段获得热稳定状态所需的时间。一旦达到稳定状态，就记录流经样品的热流量(Q)与样品之间的温差( $\Delta T$ )。然后用下式(I)计算样品的平均热导率( $K_{TC}$ ):

$$K_{TC} = Q L / A \cdot \Delta T \quad (I)$$

L 是样品的平均厚度，A 是样品结合面积的平均值。

- 据认为，热导率较高的材料能更迅速地散发钻孔操作时从孔区域产生的热，从而延长钻头的寿命。表 A 中选定材料的热导率见表 B。

- 在用于本发明的另一个实例中，颗粒是电绝缘或具有高电阻率，即电阻率高于 1000 微欧姆-厘米，尽管这不是必需的。对于常规的电子电路板应用，优选的是使用具有高电阻率的颗粒，它能抑制由于电子传导增强而造成的电子信号损失。对于特定应用，例如用于微波、射频干扰和电磁干扰的线路板，无需具有高电阻率的颗粒。表 A 中选定材料的电阻列于表 B。

表 B

无机固体材料	热导率 (300K 时 W/m K)	电阻 (微欧姆-厘米)	莫氏硬度 (原始标度)
氮化硼	200 <sup>32</sup>	$1.7 \times 10^{19\ 33}$	2 <sup>34</sup>
磷化硼	350 <sup>35</sup>	-	9.5 <sup>36</sup>
磷化铝	130 <sup>37</sup>	-	-
氮化铝	200 <sup>38</sup>	大于 $10^{19\ 39}$	9 <sup>40</sup>
氮化镓	170 <sup>41</sup>	-	-
磷化镓	100 <sup>42</sup>	-	-
碳化硅	270 <sup>43</sup>	$4 \times 10^5$ 至 $1 \times 10^6\ 44$	大于 9 <sup>45</sup>
氮化硅	30 <sup>46</sup>	$10^{19}$ 至 $10^{20\ 47}$	9 <sup>48</sup>
氧化铍	240 <sup>49</sup>	-	9 <sup>50</sup>
氧化锌	26	-	4.5 <sup>51</sup>
硫化锌	25 <sup>52</sup>	$2.7 \times 10^5$ 至 $1.2 \times 10^{12\ 53}$	3.5-4 <sup>54</sup>
金刚石	2300 <sup>55</sup>	$2.7 \times 10^8\ 56$	10 <sup>57</sup>
硅	84 <sup>58</sup>	10.0 <sup>59</sup>	7 <sup>60</sup>
石墨	高达 2000 <sup>61</sup>	100 <sup>62</sup>	0.5-1 <sup>63</sup>
钼	138 <sup>64</sup>	5.2 <sup>65</sup>	5.5 <sup>66</sup>
铂	69 <sup>67</sup>	10.6 <sup>68</sup>	4.3 <sup>69</sup>
钨	70 <sup>70</sup>	10.8 <sup>71</sup>	4.8 <sup>72</sup>
钨	200 <sup>73</sup>	5.5 <sup>74</sup>	7.5 <sup>75</sup>
镍	92 <sup>76</sup>	6.8 <sup>77</sup>	5 <sup>78</sup>
铝	205 <sup>79</sup>	4.3 <sup>80</sup>	2.5 <sup>81</sup>
铬	66 <sup>82</sup>	20 <sup>83</sup>	9.0 <sup>84</sup>
铜	398 <sup>85</sup>	1.7 <sup>86</sup>	2.5-3 <sup>87</sup>
金	297 <sup>88</sup>	2.2 <sup>89</sup>	2.5-3 <sup>90</sup>
铁	74.5 <sup>91</sup>	9 <sup>92</sup>	4-5 <sup>93</sup>
银	418 <sup>94</sup>	1.6 <sup>95</sup>	2.5-4 <sup>96</sup>

[<sup>32</sup> G. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity", J. Phys. Chem. Solids (1973) 卷 34, 第 322 页, 在此引为参考。

5 <sup>33</sup> A. Weimer (Ed.) Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, (1997), 第 654 页。

<sup>34</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页。

- <sup>35</sup> G. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity", J. Phys. Chem. Solids (1973) 卷 34, 第 325 页, 在此引为参考。
- <sup>36</sup> R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (第 12 版, 1993), 第 164 页, 在此引为参考。
- 5     <sup>37</sup> G. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity", J. Phys. Chem. Solids (1973) 卷 34, 第 333 页, 在此引为参考。
- <sup>38</sup> G. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity", J. Phys. Chem. Solids (1973) 卷 34, 第 329 页, 在此引为参考。
- <sup>39</sup> A. Weimer (Ed.), Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and  
10 Processing, (1997), 第 654 页。
- <sup>40</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页。
- <sup>41</sup> G. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity", J. Phys. Chem. Solids (1973) 卷 34, 第 333 页。
- <sup>42</sup> G. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity", J. Phys.  
15 Chem. Solids (1973) 卷 34, 第 321 页, 在此引为参考。
- <sup>43</sup> Microelectronics Packaging Handbook, 第 36 页, 在此引为参考。
- <sup>44</sup> A. Weimer (Ed.), Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and  
Processing, (1997), 第 653 页, 在此引为参考。
- <sup>45</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页。
- 20     <sup>46</sup> Microelectronics Packaging Handbook, 第 36 页, 在此引为参考。
- <sup>47</sup> A. Weimer (Ed.), Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and  
Processing, (1997), 第 654 页。
- <sup>48</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页。
- <sup>49</sup> Microelectronics Packaging Handbook, 第 905 页, 在此引为参考。
- 25     <sup>50</sup> Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (第 12 版, 1993), 第 141 页, 在此  
引为参考。
- <sup>51</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页。
- <sup>52</sup> Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1975), 第 12-54 页。
- <sup>53</sup> Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (第 71 版, 1990), 第 12-63  
30 页, 在此引为参考。
- <sup>54</sup> Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (第 71 版, 1990), 第 4-158  
页, 在此引为参考。

- <sup>55</sup> Microelectronics Packaging Handbook, 第 36 页。
- <sup>56</sup> Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (第 71 版, 1990), 第 12-63 页, 在此引为参考。
- <sup>57</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- 5 <sup>58</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。
- <sup>59</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-166 页, 在此引为参考。
- <sup>60</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页。
- <sup>61</sup> G. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity", J. Phys. Chem. Solids (1973), 卷 34, 第 322 页, 在此引为参考。
- 10 <sup>62</sup> 参见 W. Callister, Materials Science and Engineering An Introduction (第 2 版, 1991), 第 637 页, 在此引为参考。
- <sup>63</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>64</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。
- <sup>65</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。
- 15 <sup>66</sup> 根据 "Web Elements" <http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elents/nofr-image-l/hardness-minerals-1.html> (1998 年 2 月 26 日)
- <sup>67</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。
- <sup>68</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。
- <sup>69</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- 20 <sup>70</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。
- <sup>71</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。
- <sup>72</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- <sup>73</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。
- <sup>74</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。
- 25 <sup>75</sup> 根据 "Web Elements" <http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elents/nofr-image-l/hardness-minerals-1.html> (1998 年 2 月 26 日)
- <sup>76</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。
- <sup>77</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。
- <sup>78</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。
- 30 <sup>79</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。
- <sup>80</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。
- <sup>81</sup> Friction, Wear, Lubrication, 第 27 页。

- <sup>82</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。  
<sup>83</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。  
<sup>84</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。  
<sup>85</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。  
5 <sup>86</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。  
<sup>87</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。  
<sup>88</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。  
<sup>89</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。  
<sup>90</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。  
10 <sup>91</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。  
<sup>92</sup> Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1975), 第 D-171 页, 在此  
引为参考。  
<sup>93</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。  
<sup>94</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 174 页。  
15 <sup>95</sup> Microelectronics Packaging Handbook 第 37 页。  
<sup>96</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 第 F-22 页。]

本领域技术人员应知道, 本发明涂料组合物的颗粒 18 可包括上述颗粒 18 的任意组合或混合物。更具体而言, 颗粒 18 可包括由如上所述任意材料制得的附加颗粒的任意组合, 但本发明并不局限于此。因此, 所有颗粒 18 不必都  
20 相同; 它们可以是化学上不同和/或化学上虽相同但构型或性能上不同。附加颗粒通常最多占颗粒 18 的一半, 优选是最多占颗粒 18 的 15%。

在一个实例中, 颗粒 18 以固体总量计占涂料组合物的 0.001-99 重量%, 较好是 50-99 重量%, 更好是 75-99 重量%。在该实例中, 特别好的涂料包括但不限于: i) 包含有机组分和 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米·K) 的片状颗粒的涂料; ii) 包含有机组分和不可水合的片状颗粒的涂料; iii) 包含至少一种  
25 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米·K) 的无硼片状颗粒的涂料; iv) 包含 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米·K) 的片状颗粒的含水组合物的残留物, 即在纤维上的片状颗粒; v) 包含 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米·K) 的无铝不可水合  
30 颗粒的含水组合物的残留物, 即在纤维上的无铝不可水合颗粒。

在另一个实例中, 颗粒 18 以固体总量计占涂料组合物的 0.001-99 重量%, 较好是 1-80 重量%, 更好是 1-40 重量%。此外, 在特别好的实例中, 颗粒 18

是不可水合的无机颗粒,这种颗粒较好以固体总量计占涂料组合物的 1-50 重量%,更好最多占涂料组合物的 25 重量%。

在另一个实例中,颗粒 18 以固体总量计占涂料组合物的 20 重量%,较好是 20-99 重量%,更好是 25-80 重量%,最好是 50-60 重量%。在该实例中,特别好的涂料包括可与树脂相容的涂料组合物,它包含以固体总量计大于 20 重量%的选自无机颗粒、有机中空颗粒和复合颗粒的至少一种颗粒,其莫氏硬度值不超过至少一根玻璃纤维的莫氏硬度值。

在另一个实例中,颗粒 18 以固体总量计占涂料组合物的 1-80 重量%,较好是 1-60 重量%。在一个实例中,涂料组合物包含以固体总量计 20-60 重量%的颗粒 18,较好是 35-55 重量%,更好是 30-50 重量%。该实例的优选涂料包括可与树脂相容的涂料,该涂料包含(a)多个离散颗粒,该颗粒由选自非热膨胀有机材料、无机聚合物材料、非热膨胀复合材料及其混合物中的材料制得,所述颗粒的平均粒度足以无需外部加热即可使纤维辫湿润;(b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料(lubricious material);和(c)至少一种成膜材料。

除颗粒之外,涂料组合物优选还包含一种或多种成膜材料,如有机、无机和天然聚合物材料。有用的有机材料包括但不限于选自下列聚合物材料:合成聚合物材料、半合成聚合物材料、天然聚合物材料以及它们的任意混合物。合成聚合物材料包括但不限于热塑性材料和热固性材料。较好的是,聚合物成膜材料在施涂到玻璃纤维的表面 16 上时形成整体连续的膜。

以固体总量计,成膜材料的量通常占涂料组合物的 1-99 重量%。在一个实例中,成膜材料的量较好是占 1-50 重量%,更好是 1-25 重量%。在另一个实例中,成膜材料的量占 20-99 重量%,更好是 60-80 重量%。

在另一个实例中,以固体总量计,成膜材料的量较好是占涂料组合物的 20-75 重量%,更好是 40-50 重量%。在该实例中,特别好的涂料包含成膜材料和以固体总量计大于 20 重量%的选自无机颗粒、有机中空颗粒和复合颗粒的至少一种颗粒,所述至少一种颗粒的莫氏硬度值不超过至少一根玻璃纤维的莫氏硬度值。

在另一个实例中,以固体总量计,聚合物成膜材料的量占涂料组合物的 1-60 重量%,较好是 5-50 重量%,更好是 10-30 重量%。该实例的优选涂料包括可与树脂相容的涂料,该涂料包含(a)多个离散颗粒,该颗粒由选自非热膨胀有机材料、无机聚合物材料、非热膨胀复合材料及其混合物中的材料制得,所述颗粒的平均粒度足以无需外部加热即可使纤维辫湿润;(b)至少一种不同于

所述多个离散颗粒的润滑材料：和(c) 至少一种成膜材料。

在本发明的一个非限制性实例中，热固性聚合成膜材料是涂覆玻璃纤维辨用的涂料组合物中所用的优选聚合成膜材料。这些材料能与用作印刷线路板层合物的热固性基材相容，例如 FR-4 环氧树脂，它们是多官能环氧树脂。

5 在本发明一个特别好的实例中是双官能的溴化环氧树脂。参见 Electronic Materials Handbook<sup>TM</sup>, ASM International (1989), 第 534-547 页, 该文献在此引为参考。

有用的热固性材料包括热固性聚酯、环氧材料、乙烯基酯、酚醛树脂、氨基塑料、热固性聚氨酯、氨基甲酸酯官能的聚合物，以及上述物质的混合物。

10 合适的热固性聚酯包括购自 Cook Composites and Polymers of Kansas City, Missouri 的 STYPOL 聚酯, 和购自 DSM B.V. of Como, Italy 的 NEOXIL 聚酯。

热固性聚合物材料的非限制性例子是环氧材料。有用的环氧材料在其分子中至少包含一个环氧基或环氧乙烷基，如多元醇或硫醇的多缩水甘油醚。合适的环氧成膜聚合物的例子包括购自 Shell Chemical Company of Houston, Texas

15 的 EPON® 826 和 EPON® 880 环氧树脂。

有用的氨基甲酸酯官能的聚合物包括氨基甲酸酯官能的丙烯酸类聚合物，其中氨基甲酸酯官能的侧基和/或端基可以通过丙烯酸类单体与氨基甲酸酯官能的乙烯基单体(例如甲基丙烯酸的氨基甲酸酯官能的烷基酯)共聚合而加入到丙烯酸类聚合物中。优选的是，氨基甲酸酯基团还可以通过“氨基甲酸酯转移

20 (transcarbamylation) ”反应加入到丙烯酸类聚合物中, 在该反应中使羟基官能的丙烯酸类聚合物与由醇或乙二醇醚得到的低分子量氨基甲酸酯反应。氨基甲酸酯基团与羟基交换, 得到氨基甲酸酯官能的丙烯酸类聚合物和初始的醇或乙二醇醚。含氨基甲酸酯官能团的丙烯酸类聚合物的  $M_n$  通常为 500 至 30,000, 计算得到的氨基甲酸酯当量通常在 15 至 150 的范围内, 以反应性氨基甲酸酯基团的当量计。

应该理解, 较好的含有氨基甲酸酯官能团的聚合物通常包含残留的羟基官能团以提供额外的交联位置。较好是, 含有氨基甲酸酯/羟基官能团的聚合物的残留羟基值为 0.5-10 毫克 KOH/克。

有用的热塑性聚合物材料包括乙烯基聚合物、热塑性聚酯、聚烯烃、聚酰胺(如脂族聚酰胺或芳族聚酰胺)、热塑性聚氨酯、丙烯酸类聚合物(如聚丙烯酸),以及上述物质的任意混合物。

在本发明的另一个非限制性实例中, 优选的聚合物成膜材料是乙烯基聚合



物。本发明中有用的乙烯基聚合物包括但不限于聚乙烯基吡咯烷酮, 如 PVP K-15、PVP K-30、PVP K-60 和 PVP K-90, 均得自 International Specialty Products Chemicals of Wayne, New Jersey。其它合适的乙烯基聚合物包括购自 National Starch and Chemical of Bridgewater, New Jersey 的 RESYN 2828 和 RESYN 1037

5 乙酸乙烯酯共聚物乳液, 其它的聚乙酸乙烯酯, 如购自 H. B. Fuller and Air Products and Chemicals Company of Allentown, Pennsylvania 的产品, 以及购自 Air Products and Chemicals Company 的聚乙烯醇。

可用于本发明的热塑性聚酯包括 DESMOPHEN 2000 和 DESMOPHEN 2001KS, 两者均购自 Bayer Corp. of Pittsburgh, Pennsylvania。优选的聚酯包括

10 购自 Borden Chemicals of Columbus, Ohio 的 RD-847A 聚酯树脂和购自 Eka Chemicals AB, Sweden 的 DYNAKOLL Si 100 化学改性的松香。有用的聚酰胺包括购自 Cognis Corp. of Cincinnati, Ohio 的 VERSAMID 产品, 购自 Ciba Geigy, Belgium 的 EUREDOR 产品。有用的热塑性聚氨酯包括购自 CK Witco Corp. of Greenwich, Connecticut 的 WITCOBOND® W-290H, 和购自 Ruco Polymer Corp.

15 of Hicksville, New York 的 RUCOTHANE® 2011L 聚氨酯胶乳。

本发明的涂料组合物可包含一种或多种热固性聚合物材料与一种或多种热塑性聚合物材料的混合物。在本发明特别适用于印刷线路板层合物的一个非限制性例子中, 含水上浆组合物中的聚合物材料包含 RD-847A 聚酯树脂、PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮、DESMOPHEN 2000 聚酯和 VERSAMID 聚酰胺的混

20 合物。在另一个适用于印刷线路板层合物的非限制性例子中, 含水上浆组合物中的聚合物材料包含 PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮, 可任选地混有 EPON 826 环氧树脂。

适合作成聚合物成膜材料的半合成聚合物材料包括但不限于纤维素, 如羟丙基纤维素和改性淀粉, 如购自 AVEBE of The Netherlands 的 KOLLITEX 1250

25 (一种用环氧乙烷醚化的低粘度、低直链淀粉的马铃薯淀粉)。

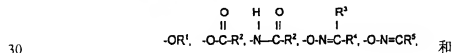
适合作成聚合物成膜材料的天然聚合物材料包括但不限于由马铃薯、玉米、小麦、蜡状玉米、西米、大米、含粗蛋白质的牲畜饲料及其任意的混合物所制得的淀粉。

应理解, 淀粉根据其性质可用作颗粒 18 和/或成膜材料。更具体而言, 一

30 些淀粉能完全溶解在溶剂(特别是水)中用作成膜材料, 而另一些淀粉并不能完全溶解且会保持一定粒度, 可用作颗粒 18。尽管根据本发明可使用淀粉(天然和半合成的), 但本发明的涂料组合物优选是主要不含淀粉材料。此处所用术语

“主要不含淀粉材料”是涂料组合物含有占其固体总量小于 50 重量%，较好是小于 35 重量%的淀粉材料。更好是，本发明的涂料组合物基本上不含淀粉材料。此处所用术语“基本上不含淀粉材料”是指涂料组合物含有占其固体总量小于 20 重量%，较好是小于 5 重量%的淀粉材料，更好是不含淀粉材料。

- 5 施涂到要掺入印刷线路板层合物中的纤维辫上的典型含淀粉的初始上浆组合物不与树脂相容，必须在掺入聚合物基材之前去除。如上所述，本发明的涂料组合物优选是可与树脂相容的，无需在织物加工之前从纤维辫或纤维上除去。更好的是，本发明的涂料组合物能与用来制备印刷线路板的基材(如下所述)相容，最好是能与环氧树脂相容。
- 10 聚合物成膜材料可以是可水溶、可乳化、可分散和/或可固化的。本文所用“可水溶”指聚合物材料基本上能够均匀地混合和/或以分子或离子分散在水中形成真溶液。参见 Hawley's, 第 1075 页，其内容在此引为参考。“可乳化”指在乳化剂的存在下聚合物材料能形成大致稳定的混合物或悬浮在水中。参见 Hawley's, 第 461 页，其内容引为参考。合适的乳化剂的非限制性例子如下所述。
- 15 所述。“可分散”指聚合物材料的任何组分能够以细微颗粒的形式分布在整个水中，如胶乳。参见 Hawley's, 第 435 页，其内容引为参考。通过加入如下所述的湿润剂、分散剂或乳化剂(表面活性剂)可提高分散液的均匀性。“可固化”指上浆组合物的聚合物材料和其它组分能够聚结成膜或相交联以改变聚合物材料的物理性能。参见 Hawley's, 第 331 页，其内容引为参考。
- 20 优选的是，本发明的涂料组合物在包含上述成膜材料之外，还可包含一种或多种玻璃纤维偶联剂，或者代替上述成膜材料。所述玻璃纤维偶联剂例如有机硅烷偶联剂、过渡金属偶联剂、膦酸酯偶联剂、铝偶联剂、含氨基的 Werner 偶联剂，以及上述物质的任意混合物。这些偶联剂通常具有双重官能度。每个金属原子或硅原子连接有一个或多个能与纤维表面和/或树脂基材组分反应或
- 25 相容的基团。本文所用术语“相容”指基团化学吸引但不键合到纤维表面和/或涂料组合物组分上，例如通过极性、润湿力或溶剂化作用力化学吸引。在一个非限制性例子中，每个金属原子或硅原子连接有一个或多个使偶联剂能与玻璃纤维表面反应的可水解基团和一个或多个使偶联剂能与树脂基材组分反应的官能团。可水解基团的例子包括：



1,2-或 1,3-二元醇的单烷基和/或环状 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 残基, 其中 R<sup>1</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基; R<sup>2</sup> 是 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基; R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 芳基; R<sup>5</sup> 是 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 亚烷基。合适的相容基团或官能团的例子包括环氧基、环氧丙氧基、巯基、氨基、烯丙基、烷基、氨基基、氨基甲酸酯、卤素、异氰酸根合基、脲基、咪唑基、乙烯基、丙烯酸根合基(acrylate)、甲基丙烯酸根合基、氨基或多胺基。

用于本发明优选的是官能有机硅烷偶联剂。可用的官能有机硅烷偶联剂的例子包括γ-氨基丙基三烷氧基硅烷、γ-异氰酸根合基丙基三乙氧基硅烷、乙氧基三烷氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷和脲基丙基三烷氧基硅烷。优选的官能有机硅烷偶联剂包括 A-187 γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、A-174 γ-甲基丙烯酸酯氧丙基三甲氧基硅烷、A-1100 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂、A-1108 氨基硅烷偶联剂和 A-1160 γ-脲基丙基三乙氧基硅烷(这些产品均得自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York)。有机硅烷偶联剂在施涂到纤维上之前可以用水(优选是化学计量比为 1:1)至少部分水解, 或者如果需要可以未水解形式施涂。正如本领域已知的, 可以加入酸或碱来调节水的 pH 值, 以引发或加速偶联剂的水解。

合适的过渡金属偶联剂包括钛、锆、钇和铬偶联剂。合适的钛酸盐偶联剂和锆酸盐偶联剂购自 Kenrich Petrochemical Company。合适的铬配合物购自 E.I. DuPont de Nemours of Wilmington, Delaware。含氨基的 Werner 型偶联剂是三价中心原子(如铬)与含氨基官能团的有机酸配位的配合物。还可使用本领域技术人员已知的其它金属螯合物和配位型偶联剂。

偶联剂的用量以固体总量计通常为涂料组合物的 1-99 重量%。在一个实例中, 偶联剂的用量以固体总量计占涂料组合物的 1-30 重量%, 优选是 1-10 重量%, 更好是 2-8 重量%。

本发明的涂料组合物还包含一种或多种软化剂或表面活性剂用作润滑剂, 赋予纤维表面均匀电荷而使纤维相斥从而减小纤维间的摩擦。尽管并不要求, 但优选是软化剂在化学上不同于涂料组合物的其它组分。这些软化剂包括阳离子、非离子或阴离子的软化剂以及它们的混合物, 如脂肪酸的胺盐, 烷基咪唑啉衍生物, 如购自 Rhone Poulenc/Rhodia of Princeton, New Jersey 的 CATION X, 酸增溶的脂肪酸酰胺, 脂肪酸与聚乙烯亚胺和酰胺取代的聚乙烯亚胺的缩合物, 如购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的一种部分酰胺化的聚乙烯亚胺 EMERY® 6717。尽管涂料组合物可包含最多 60 重量%的软化剂, 优选是包含小于 20 重量%、更好是小于 5 重量%的软化剂。关于软化剂的更多信息请

参见 A. J. Hall, Textile Finishing, 第 2 版 (1957), 第 108-115 页, 其内容引为参考。

- 本发明的涂料组合物还可包含一种或多种在化学上不同于聚合物材料和上述软化剂的润滑材料, 它赋予纤维辫织造时所需的加工特性。合适的润滑材料可选自油、蜡、润滑脂以及它们的任意混合物。用于本发明蜡材料的非限制性例子包括含水可水溶、可乳化或可分散的蜡材料, 如植物、动物、矿物、合成蜡或石油蜡, 如石蜡。可用于本发明的油包括天然油、半合成油和合成油。蜡或其它润滑材料的用量以固体总量计通常占上浆组合物的 0-80 重量%, 较好是 1-50 重量%, 更好是 20-40 重量%, 最好是 25-35 重量%。
- 优选的润滑材料包括具有极性的蜡和油, 更好是包括具有极性且熔点在 35 °C 以上(更好是在 45 °C 以上)的高度结晶蜡。与涂有含不具备极性特征的蜡和油的上浆组合物的纤维辫相比, 上述材料被认为能改进在涂有含这些极性材料的上浆组合物的纤维辫上极性树脂的湿透性和湿润性。较佳的具有极性特征的润滑材料包括由(1)一元酸和(2)一元醇反应形成的酯。用于本发明的这些脂肪酸酯的非限制性例子包括且优选是鲸蜡醇十六酸酯(例如购自 Stepan Company of Maywood, New Jersey 的 KESSCO 653 或 STEPANTEX 653)、肉豆蔻酸鲸蜡酯(购自 Stepan Company 的 STEPANLUBE 654)、月桂酸鲸蜡酯、月桂酸十八烷酯、肉豆蔻酸十八烷酯、棕榈酸十八烷酯和硬脂酸十八烷酯。用于本发明的其它脂肪酸酯、润滑材料包括三羟甲基丙烷三壬酸酯、天然鲸蜡和甘油三酯油, 例如但不限于豆油、亚麻子油、环氧化豆油和环氧化亚麻子油。

- 润滑材料还可包括水溶性聚合物材料。可用材料的非限制性例子包括聚亚烷基多醇和聚氧化烯多醇, 如购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 MACOL E-300, 购自 Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut 的 CARBOWAX 300 和 CARBOWAX 400。有用的润滑材料的另一个非限制性例子是购自 Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut 的 POLYOX WSR 301, 它是聚环氧乙烷。

- 本发明的涂料组合物除了含有上述润滑材料之外, 还可包括一种或多种其它润滑材料(如非极性石油蜡), 或者代替上述润滑材料。非极性石油蜡的非限制性例子包括分别购自 Michelman Inc. of Cincinnati, Ohio and Baker Petrolite, Polymer Division, of Cumming, Georgia 的 MICHEM® LUBE 296 微晶蜡、POLYMEKON® SPP-W 微晶蜡和 PETROLITE 75 微晶蜡。这种蜡的用量通常最多为上浆组合物固体总量的 10 重量%。

本发明的涂料组合物还可包含树脂反应性稀释剂,以进一步改进本发明经涂覆纤维辫的润滑性,并且在保持树脂相容性的同时,通过降低生产操作过程中起毛、光晕和纤维断裂的可能性来提供织造和编织方面的良好加工性。本文所用“树脂反应性稀释剂”指稀释剂包含能够同可与涂料组合物相容的树脂进行化学反应的官能团。稀释剂可以是一个或多个能与树脂体系反应的官能团(较好是与环氧树脂体系反应的官能团,更好是与FR-4环氧树脂体系反应的官能团)的任何润滑剂。合适润滑剂的非限制性例子包括具有氨基、醇基、酞基、酸基或环氧基的润滑剂。具有氨基的润滑剂的非限制性例子是改性聚乙烯胺,如购自Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio的EMERY 6717,一种部分酰胺化的聚乙烯胺。具有醇基的润滑剂的非限制性例子是聚乙二醇,如购自Union Carbide Corp. of Danbury, Connecticut的CARBOWAX 300聚乙二醇。具有酸基的润滑剂的非限制性例子是脂肪酸,如硬脂酸和硬脂酸盐。具有环氧基的润滑剂的非限制性例子包括环氧豆油和环氧亚麻子油,如FLEXOL LOE环氧亚麻子油和FLEXOL EPO环氧豆油,两者均购自Union Carbide Corp. of Danbury, Connecticut,以及购自CK Witco Corporation of Tarrytown, New York的LE-9300环氧硅烷乳液。尽管本发明并无限制,但上浆组合物包含占以固体总量计的上浆组合物最多15重量%的上述树脂反应性稀释剂。

在另一个实例中,本发明的涂料组合物可包含至少一种阴离子、非离子或阳离子的表面活性剂。本文所用的“表面活性剂”是指用来降低固化组合物或涂层的固体表面张力或表面能的任何材料。本发明中,固体表面张力可以按照Owens-Wendt方法用Rame'-Hart接触角测角仪以蒸馏水和二碘甲烷作为试剂进行测量。

至少一种表面活性剂可以选自两亲型含有反应性官能团的聚硅氧烷、两亲型含氟聚合物、聚丙烯酸酯以及上述物质的混合物。参考水溶性或水分散性两亲型材料,术语“两亲型”是指具有通常亲水性极性和不溶于水的通常疏水端的聚合物。合适的两亲型含氟聚合物的非限制性例子包括购自Asahi Glass Company的商品名为LUMIFLON的氟乙烯-烷基乙烯基醚交替共聚物(如美国专利4,345,057中所述);含氟表面活性剂,购自3M of St. Paul, Minnesota商品名为FLUORAD的含氟脂族聚醚;官能化的全氟化材料,如购自FluoroChem USA的1H, 1H-全氟壬醇;以及全氟化(甲基)丙烯酸酯树脂。合适的阴离子表面活性剂的其它非限制性例子包括硫酸酯(盐)或者磺酸酯(盐)。

合适的非离子表面活性剂的非限制性例子包括含有醚键的表面活性剂,由

以下通式  $RO(R'O)_nH$  表示, 其中取代基 R 表示含 6-60 个碳原子的烷基, 取代基 R' 表示含 2 或 3 个碳原子的亚烷基, 以及上述的组合, n 是 2-100 的整数, 包括列举值在内, 例如 Air Products Chemical, Inc. 的 SURFYNOL 非离子聚氧乙烯表面活性剂; BASF Corporation 的 PLURONIC 或 TETRONIC; Union Carbide 的 TERGITOL; 以及 Huntsman Corporation 的 SURFONIC。合适的非离子表面活性剂的其它例子包括以二醇(例如乙二醇或丙二醇)为基的环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物, 包括得自 BASF 公司通用商品名为 PLURONIC 的产品。

合适的阳离子表面活性剂的非限制性例子包括烷基胺的酸式盐; 咪唑啉衍生物; 乙氧基化胺或酰胺、椰子胺乙氧基化物; 乙氧基化脂肪胺以及甘油酯。

合适表面活性剂的其它例子包括丙烯酸酯单体的均聚物和共聚物, 例如聚丁基丙烯酸酯和得自丙烯酸酯单体的共聚物(例如(甲基)丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸丁酯和丙烯酸异丁酯), 以及乙基(甲基)丙烯酸羟酯和(甲基)丙烯酸单体。

表面活性剂的用量为以固体总量计的涂料组合物的 1-50 重量%。

涂料组合物还可包含一种或多种乳化剂, 用于乳化或分散涂料组合物组分, 如颗粒 18 和/或润滑材料。合适的乳化剂和或表面活性剂的非限制性例子包括聚氧化烯嵌段共聚物(如购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚环氧丙烷-聚环氧乙烷共聚物 (以商品名 SYNPERONIC F-108 在欧洲出售的 PLURONIC F-108 共聚物)), 乙氧基化烷基苯酚(如购自 GAF Corporation of Wayne, New Jersey 的 IGEAL CA-630 乙氧基化辛基苯氧基乙醇), 聚氧乙烯辛基苯基二醇醚, 山梨醇酯的环氧乙烷衍生物(如购自 BASF of Parsippany, New Jersey 的 TMAZ 81), 聚氧乙基化植物油(如购自 Rhone-Poulenc/Rhodia 的 ALKAMULS EL-719), 乙氧基化烷基苯酚(如购自 BASF 的 MACOL OP-10 SP)和壬基苯酚表面活性剂(如购自 BASF 的 MACOL NP-6 和 ICONOL NP-6, 以及购自 CON BEA, Benelux 的 SERMUL EN 668)。乳化剂的用量通常占以固体总量计的涂料组合物的 1-30 重量%, 优选是 1-15 重量%。

涂料组合物还可包含交联材料, 如蜜胺甲醛, 增塑剂, 如邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯和己二酸酯。交联剂或增塑剂的用量可以占以固体总量计涂料组合物的 1-5 重量%。

涂料组合物中可包含其它添加剂, 如硅氧烷、杀真菌剂、杀菌剂和防沫剂, 通常用量低于 5 重量%。涂料组合物中还可包含有机和/或无机的酸或碱, 其用

量足以使涂料组合物的 pH 值为 2-10。合适的硅氧烷乳液的非限制性例子是购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 LE-9300 环氧化硅氧烷乳液。合适的杀真菌剂的例子是购自 M & T Chemicals of Rahway, New Jersey 的 BIOMET 66 抗菌剂化合物。合适的防沫剂是购自 CK Witco Corporation of Greenwich, Connecticut 的 SAG 材料和购自 BASF Company of Parsippany, New Jersey 的 MAZU DF-136。如果需要,可以向涂料组合物中加入氢氧化铵以使涂料稳定。优选是将水(更好是去离子水)加入涂料组合物中,其用量足以有利于在纤维辫上施涂大致均匀的涂层。涂料组合物的固体的重量百分含量通常在 1-20 重量%的范围内。

- 10 在一个实例中,本发明的涂料组合物主要不含玻璃材料。此处所用“主要不含玻璃材料”指涂料组合物含有少于 50 体积%的形成玻璃复合物用的玻璃基材,优选是少于 35 体积%。在一个更好的实例中,本发明的涂料组合物基本上不含玻璃材料。此处所用“基本上不含玻璃材料”指涂料组合物包含少于 20 体积%的形成玻璃复合物用的玻璃基材,较好是少于 5 体积%,更好是不含玻璃材料。这些玻璃基材的例子包括本领域技术人员熟知的黑色玻璃陶瓷基材或硅铝酸盐基材。
- 15

在本发明的一个实例中,包含多根纤维的纤维辫至少部分涂有一种涂料,该涂料包含有机组分和在 300K 温度时热导率至少为 1 瓦特/(米<sup>2</sup>·K)的片状颗粒。在另一个实例中,包含多根纤维的纤维辫至少部分涂有一种涂料,该涂料包含有机组分和不可水合的片状颗粒。在每个实例中,有机组分和片状颗粒可选自上述涂料组分。有机组分和片状颗粒可以相同或不同,涂料可以是含水涂料组合物的残留物或粉状涂层组合物。

20

在另一个实例中,包含多根纤维的纤维辫至少部分涂有一种涂料,该涂料包含至少一种 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米<sup>2</sup>·K)的无硼片状颗粒。在另一个实例中,包含多根纤维的纤维辫至少部分涂有一种包含 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米<sup>2</sup>·K)的片状颗粒的含水组合物的残留物。在另一个实例中,包含多根纤维的纤维辫至少部分涂有一种包含 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米<sup>2</sup>·K)的无铝不可水合颗粒的含水组合物的残留物。

25

这些实例中的组分可选自上述涂料组分,附加组分也可选自上述相应组分。

30

在本发明的另一个实例中,包含多根纤维的纤维辫在至少一根所述纤维的至少一部分表面上至少部分地涂有一种可与树脂相容的涂料组合物,该涂料组

合物包含：(a)多个离散颗粒，该颗粒由选自非热膨胀有机材料、无机聚合物材料、非热膨胀复合材料及其混合物中的材料制得，所述颗粒的平均粒度足以使纤维辫湿润；(b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料；和(c)至少一种成膜材料。这些实例中的组分可选自上述涂料组分。在另一个实例中，多个

5 离散颗粒在至少一根所述纤维和至少一根相邻纤维之间提供间隙空间。

在另一个实例中，包含多根纤维的纤维辫在至少一根所述纤维的至少一部分表面上至少部分地涂有一种可与树脂相容的涂料组合物，该涂料组合物包含：(a)多个颗粒，包括(i)至少一种由有机材料形成的颗粒；和(ii)至少一种由选自氮化硼、石墨和金属二硫属元素化物的无机材料形成的颗粒，所述多个颗

10 粒的平均粒度足以使纤维辫湿润；(b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料；和(c)至少一种成膜材料。

在另一个实例中，包含多根纤维的纤维辫在至少一根所述纤维的至少一部分表面上至少部分地涂有一种可与树脂相容的涂料组合物，该涂料组合物包含：(a)多个离散颗粒，该颗粒由选自有机材料、无机聚合物材料、复合材料

15 及其混合物中的材料制得，所述颗粒用激光散射技术测得的平均粒度在 0.1-5 微米的范围内；(b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料；和(c)至少一种成膜材料。

在另一个实例中，上述可与树脂相容的涂料组合物包含(a)以固体总量计 20-60 重量%，较好是 35-55 重量%，更好是 30-50 重量%的多个离散颗粒，(b)以

20 固体总量计 0-80 重量%，较好是 1-50 重量%，更好是 20-40 重量%的至少一种润滑材料，和(c)以固体总量计 1-60 重量%，较好是 5-50 重量%，更好是 10-30 重量%的至少一种成膜材料。

在本发明的一个实例中，包含多根纤维的纤维辫在至少一根所述纤维的至少一部分表面上至少部分地涂有一种可与树脂相容的涂料组合物，该涂料组合物包含：(a)多个离散的非蜡质颗粒，该颗粒由选自有机材料、复合材料及其混合物中的材料制得，所述颗粒用激光散射技术测得的平均粒度在 0.1-5 微米

25 的范围内；(b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料。

在本发明的另一个实例中，包含多根纤维的纤维辫在至少一根所述纤维的至少一部分表面上至少部分地涂有一种可与树脂相容的涂料组合物，该涂料组合物包含以固体总量计大于 20 重量%的选自无机颗粒、有机中空颗粒和复合颗粒的至少一种颗粒，其莫氏硬度值不超过至少一根玻璃纤维的莫氏硬度值。

30

在本发明的另一个实例中，包含多根纤维的纤维辫在至少一根所述纤维的



至少一部分表面上至少部分地涂有一种可与树脂相容的涂料组合物,该涂料组合物包含:(a)至少一种片状无机颗粒,其莫氏硬度值不超过至少一根所述纤维的莫氏硬度值;和(b)至少一种聚合物材料。

- 在本发明的另一个实例中,包含多根纤维的纤维束在至少一根所述纤维的
- 5 至少一部分表面上至少部分地涂有一种可与树脂相容的涂料组合物,该涂料组合物包含:(a)至少一种中空的非热膨胀有机颗粒;和(b)不同于至少一种中空有机颗粒的至少一种润滑材料。

每个上述实例中的组分可选自上述涂料组分,附加组分也可选自上述组分。

- 10 在本发明的一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含有机组分和在300K温度时热导率至少为1瓦特/(米·K)的片状颗粒。在另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含有机组分和不可水合的片状颗粒。在另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含至少一种300K时热导率大于1瓦特/(米·K)的无硼片状颗粒。在另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含至少一种300K时热导率大于1瓦特/(米·K)的片状颗粒。在另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含至少一种300K时热导率大于1瓦特/(米·K)的无铝不可水合无机颗粒。
- 15

- 在本发明的另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含(a)多个离散颗粒,该颗粒由选自非热膨胀有机材料、无机聚合物材料、非热膨胀复合材料及其混合物中的材料制得,所述颗粒的平均粒度足以使纤维润湿; (b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料;和(c)至少一种成膜材料。在另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含:(a)多个颗粒,该颗粒包括(i)至少一种由有机材料形成的颗粒;和(ii)至少一种由选自氮化硼、石墨和金属二硫化物无机材料形成的颗粒,所述多个颗粒的平均粒度足以使纤维润湿; (b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料;和(c)至少一种成膜材料。
- 20
- 25

- 在另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含:(a)多个离散颗粒,该颗粒由选自有机材料、无机聚合物材料、复合材料及其混合物中的材料制得,所述颗粒用激光散射技术测得的平均粒度在0.1-5微米的范围内; (b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料;和(c)至少一种成膜材料。
- 30

在本发明的另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含:(a)多个离散的非蜡质颗粒,该颗粒由选自有机材料、复合材料及其混合物中的材料

制得,所述颗粒用激光散射技术测得的平均粒度在 0.1-5 微米的范围内;(b) 至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料。在另一个实施方案中,纤维涂有一种组合物,该组合物是包含至少一种涂料的可与树脂相容的涂料组合物,所述涂料包含以固体总量计大于 20 重量%的多个选自无机颗粒、有机中空颗粒和复合颗粒的颗粒,所述颗粒的莫氏硬度值不超过所述玻璃纤维的莫氏硬度值。

在本发明的另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含(a)多个片状无机颗粒和(b)至少一种聚合物材料。在另一个实例中,纤维涂有一种组合物,该组合物包含(a)多个中空非热膨胀有机颗粒和(b)至少一种不同于上述至少一种中空有机颗粒的聚合物材料。在本发明的另一个实例中,纤维涂有一种可与树脂相容的涂层组合物,该组合物具有在所述纤维至少一部分表面上的上浆组合物初始涂层和施涂在至少一部分所述上浆组合物初始涂层上的包含多个离散颗粒的含水涂料组合物残留物的二次涂层。

每个上述实例中的组分均可选自上述涂料组分,附加组分也可选自上述相应组分。

在本发明的一个非限制性实例中,本发明纤维的至少一根所述纤维的至少一部分上涂覆有一种含水涂料组合物,该组合物包含 POLARTHERM® 160 氮化硼粉末和/或 BORON NITRIDE RELEASECOAT 分散体、EPON 826 环氧成膜材料、PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮、A-187 环氧官能的有机硅烷偶联剂、ALKAMULS EL-719 聚氧乙基化植物油、IGEPAL CA-630 乙氧基化辛基苯氧基乙醇、KESSCO PEG 600 聚乙二醇单月桂酸酯(购自 Stepan Company of Chicago, Illinois)和 EMERY® 6717,一种部分酰胺化的聚乙烯亚胺。

在本发明用于织造布的另一个非限制性实例中,本发明纤维的至少一根所述玻璃纤维的至少一部分上涂覆有含水上浆组合物的干残留物,所述组合物包含 POLARTHERM® 160 氮化硼粉末和/或 BORON NITRIDE RELEASECOAT 分散体、RD-847A 聚酯、PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮、DESMOPHEN 2000 聚酯、A-174 丙烯酸类官能的有机硅烷偶联剂和 A-187 环氧官能的有机硅烷偶联剂、PLURONIC F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物、MACOL NP-6 壬基苯酚表面活性剂、VERSAMID 140 和 LE-9300 环氧化聚硅氧烷乳液。

在本发明用于电子电路板的织物的另一个非限制性实例中,本发明纤维的至少一根所述玻璃纤维的至少一部分上涂覆有一种含水涂料组合物,该组合物包含 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末和/或 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 分散体、PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮、A-174 丙烯

酸类官能的有机硅烷偶联剂、A-187 环氧官能的有机硅烷偶联剂、ALKAMULS EL-719 聚氧乙基化植物油、EMERY® 6717 部分酰胺化的聚乙烯亚胺、RD-847A 聚酯、DESMOPHEN 2000 聚酯、PLURONIC F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物、ICONOL NP-6 烷氧基化壬基苯酚和 SAG 10 防沫剂。如果需要,该具体实施方案还可任选包含 ROPAQUE® HP-1055 和/或 ROPAQUE® OP-96 苯乙烯-丙烯酸类共聚物中空球。

在本发明用于电子电路板的织物的另一个非限制性实例中,本发明纤维辫的至少一根所述玻璃纤维的至少一部分上涂覆有一种含水上浆组合物的残留物,所述组合物包含 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末和/或 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 分散体、RD-874A 聚酯、PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮、DESMOPHEN 2000 聚酯、A-174 丙烯酸类官能的有机硅烷偶联剂、A-187 环氧官能的有机硅烷偶联剂、PLURONIC F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物、VERSAMID 140 聚酰胺和 MACOL NP-6 壬基苯酚。如果需要,该特定实例还可包含 ROPAQUE® HP-1055 和/或 ROPAQUE® OP-96 苯乙烯-丙烯酸类共聚物中空球。

在用于层压印刷线路板的织造织物的另一个非限制性实例中,本发明纤维辫的至少一根所述玻璃纤维的至少一部分上涂覆有一种含水初始涂料组合物的残留物,该组合物包含 ROPAQUE® HP-1055 和/或 ROPAQUE® OP-96 苯乙烯-丙烯酸类共聚物中空球、PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮、A-174 丙烯酸类官能的有机硅烷偶联剂、A-187 环氧官能的有机硅烷偶联剂、EMERY® 6717 部分酰胺化的聚乙烯亚胺、STEPANTEX 653 鲸蜡醇十六酸酯、TMAZ 81 山梨醇酯的环氧乙烷衍生物、MACOL OP-10 乙氧基化烷基苯酚和 MAZU DF-136 防沫剂。尽管并不要求,但该具体实例优选地还包含 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末和/或 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 分散体。

在本发明用于电子电路板的织物的另一个非限制性实例中,本发明纤维辫的至少一根所述玻璃纤维的至少一部分上涂覆有一种含水涂料组合物的残留物,该组合物包含 DESMOPHEN 2000 聚酯、A-174 丙烯酸类官能的有机硅烷偶联剂、A-187 环氧官能的有机硅烷偶联剂、PLURONIC F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物、VERSAMID 140 聚酰胺、MACOL NP-6 壬基苯酚、POLYOX WSR 301 聚环氧乙烷和 DYNAKOLL Si 100 松香。此外,该具体实例还包含 ROPAQUE® HP-1055 和/或 ROPAQUE® OP-96 苯乙烯-丙烯酸类共聚物中空球,和/或 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末和/或 ORPAC BORON NITRIDE

RELEASECOAT-CONC 25 分散体。

在本发明用于电子电路板的织物的另一个非限制性实例中，本发明纤维的至少一根所述玻璃纤维的至少一部分上涂覆有一种含水涂料组合物的残留物，该组合物包含 DESMOPHEN 2000 聚酯、A-174 丙烯酸类官能的有机硅烷偶联剂、A-187 环氧官能的有机硅烷偶联剂、SYNPERONIC F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物、EUREDUR 140 聚酰胺、MACOL NP-6 壬基苯酚、SERMUL EN668 乙氧基化壬基苯酚、POLYOX WSR 301 聚环氧乙烷和 DYNAKOLL Si 100 松香。此外，该具体实例还包含 ROPAQUE® HP-1055 和/或 ROPAQUE® OP-96 苯乙烯-丙烯酸类共聚物中空球，和/或 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末和/或 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 分散体。

根据本发明可以制得具有与上述类似的不含颗粒 18 的涂料组合物残留物的纤维，虽然这不是优选的。具体而言，可以想到按照本发明可制备与树脂相容的涂料组合物，该组合物包含一种或多种成膜材料(如 PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮)；一种或多种硅烷偶联剂(如 A-174 丙烯酸类官能的有机硅烷偶联剂和 A-187 环氧官能的有机硅烷偶联剂)和占上浆组合物以固体总量计至少 25 重量%的具有极性的润滑材料(如 STEPANTEX 653 鲸蜡醇十六酸酯)。本领域技术人员还能认识到，根据本发明具有基本上不含颗粒 18 的可与树脂相容的涂料组合物的纤维可以织成织物并制成电子元件承载物和电子电路板(如下所述)。

本发明的涂料组合物可用任意合适的方法制备，如本领域技术人员熟知的常规混合。优选是将上述组分用水稀释成所需的重量百分含量，并使其混合。在与涂料的其余组分混合前，颗粒 18 可以与水预混合，乳化或者加入涂料组合物的一种或多种组分中。

本发明的涂料组合物可以用多种方法施涂，例如使纤维与辊筒或带式施涂器接触，或者用喷涂或其它方法。经涂覆的纤维较好是在室温或高温下干燥。干燥器除去纤维中的过多水分(如果有的话)，固化任何可固化的上浆组合物组分。干燥玻璃纤维的温度和时间取决于诸如涂料组合物中固体的百分含量、涂料组合物的组分和纤维类型等变量。

本文中 with 组合物连用的术语“固化”(如“经固化组合物”)，是指组合物中任何可交联的组分至少部分发生交联。在本发明的一些实例中，可交联组分的交联密度(即交联程度)为完全交联的 5-100%。在其它实例中，交联密度为完全交联的 35-85%。在其它实例中，交联密度为完全交联的 50-85%。本领域技

术人员应理解可采用多种方法确定交联的存在和交联度(即交联密度),例如用 Polymer Laboratories MK III DMTA 分析仪在氮气中进行的动态力学热分析(DMTA)。该方法测定游离的涂层或聚合物膜的玻璃化温度和交联密度,经固化材料的这些物理性能与交联网络的结构有关。

- 5 根据该方法,先测量待分析样品的长度、宽度和厚度,将样品牢牢地固定在 Polymer Laboratories MK III 分析仪上,向该分析仪输入尺寸测量值。在加热速率为 3°C/分钟、频率为 1 Hz、应变为 120%,静态力为 0.01N 的条件下进行热扫描,每隔两秒钟进行样品测量。样品的形变状态、玻璃化温度和交联密度的状态可以根据该方法来确定。交联密度值越高,意味着涂料中的交联程度越高。

- 10 用烧失量(LOI)测得,纤维辫上涂层组合物的存在量较好是低于 30 重量%,更好是低于 10 重量%,最好是 0.1-5 重量%。纤维辫上的涂层组合物可以是含水涂料组合物的残留物或粉状涂层组合物。在本发明的一个实例中,LOI 小于 1 重量%。本文所用术语“烧失量”指纤维辫表面上存在的干涂层组合物的重量百分含量,由下式 I 确定:

$$\text{LOI} = 100 \times [(W_{\text{干}} - W_{\text{空白}}) / W_{\text{干}}] \quad (\text{式 I})$$

- 15 式中,  $W_{\text{干}}$ 是在 220°F (约 104°C)的烘箱中干燥 60 分钟后纤维辫重量加上涂层组合物重量,  $W_{\text{空白}}$ 是在 1150°F (约 621°C)的烘箱中加热 20 分钟并在干燥器中冷却至室温后的空白纤维辫的重量。

- 20 在施涂初始上浆层(即在成纤之后进行初始上浆)之后,纤维聚集成纤维辫,其中每根纤维辫具有 2-15,000 根纤维,较好是每根纤维辫具有 100-1600 根纤维。

- 再在初始上浆层上施涂二次涂料组合物,其用量足以涂覆或浸渍纤维辫部分,例如通过使经涂覆纤维辫浸入含二次涂料组合物的浴中,将二次涂料组合物喷涂在经涂覆纤维辫上,或者使经涂覆纤维辫与如上所述的施涂器接触。可以  
25 以使经涂覆的纤维辫经过模头以从纤维辫上除去过量的涂料组合物和/或如上所述干燥一段足以至少部分干燥或固化二次涂料组合物的时间。用于将二次涂料组合物施涂到纤维辫上的方法和设备部分取决于纤维辫材料的构造。优选是用本领域熟知的方法在施涂二次涂料组合物之后干燥纤维辫。

- 合适的二次涂料组合物可包含一种或多种成膜材料、润滑剂和其它如上所述的添加剂。二次涂料优选是不同于初始上浆组合物,即二次涂料(1)所含的至少一种组分在化学上不同于上浆组合物的组分,或者(2)所含至少一种组分的用量不同于上浆组合物中相同组分的用量。合适的二次涂料组合物的非限制性例

子包括美国专利 4,762,750 和 4,762,751 中揭示的聚氨酯,所述专利文献于此引为参考。

现参见图 2,在本发明的另一个实例中,经涂覆纤维辫 210 的玻璃纤维 212 上面可涂有初始上浆组合物的初始涂层 214,所述组合物可包含如上所述用量的任何上浆组分。合适的上浆组合物的例子列于 Loewenstein,第 237-291 页(第 3 版,1993)和美国专利 4,390,647 和 4,795,678,两篇文献均引为参考。在初始涂层 214 的至少一部分上(优选是整个外表面上)施涂二次涂料组合物的二次涂层 215。所述二次涂料组合物包含一种或多种如上详述的颗粒 216 作为颗粒 18。在一个实例中,二次涂层是含水二次涂料组合物的残留物,具体而言是在至少一部分初始涂层上的包含片状颗粒的含水二次涂料组合物的残留物。在另一个实例中,二次涂料是粉状涂料组合物,具体而言是在至少一部分初始涂层上的包含片状颗粒的粉状涂层组合物。

在另一个实例中,二次涂料组合物的颗粒包含亲水性无机实心颗粒,这些亲水性颗粒在它们的间隙中吸收并保留水分。当亲水性无机实心颗粒与水接触时会吸水或溶胀,或者和水一起参与化学反应形成例如粘性的凝胶状溶液,该溶液堵塞或阻止水进一步进入经涂覆玻璃纤维辫增强通信电缆的间隙内。本文所用“吸收”指水渗入且基本上留在亲水性材料的内部结构或间隙内。参见 Hawley's Condensed Chemical Dictionary,第 3 页,其内容引为参考。“溶胀”指亲水性颗粒在尺寸或体积上的膨胀。参见 Webster's New Collegiate Dictionary (1977),第 1178 页,其内容引为参考。较好的是,亲水性颗粒在与水接触之后溶胀至其原先干重量的至少 1-1.5 倍,更好是其原先重量的 2-6 倍。溶胀的亲水性无机实心润滑剂颗粒的非限制性例子包括绿土(如蛭石和蒙脱石)、吸收剂沸石和无机吸收剂凝胶。优选是这些亲水性颗粒以粉末形式施涂到粘性上浆材料和其它粘性二次涂料上。

在本发明的一个实例中,包含多根纤维的纤维辫在所述至少一根纤维的至少一部分表面上至少部分地涂覆有与树脂相容的涂料组合物,该涂料组合物在所述至少一根纤维的至少一部分表面上具有初始上浆组合物涂层,在至少一部分所述初始上浆组合物涂层上涂覆有二次涂层,该二次涂层包含具有至少一种离散颗粒的含水涂料组合物的残留物。在一个较佳实例中,所述至少一种离散颗粒选自在其间隙内吸水并保留水分的亲水性颗粒。

这些实例中,二次涂料组合物中颗粒的含量以固体总量计为 1-99 重量%,较好是 20-90 重量%,更好是 25-80 重量%,再好是 50-60 重量%。

在图3所示的另一个实例中,在二次涂层315的至少一部分表面上,较好是在整个表面上可涂覆有三次涂料组合物的三次涂层320,即纤维辨312可具有初始上浆材料的初始涂层314、二次涂料组合物的二次涂层315和三次涂料的三次外层320。经涂覆纤维辨310的三次涂层优选是不同于初始上浆组合物

5 物 and 二次涂料组合物,即三次涂料组合物(1)所含的至少一种组分在化学上不同于初始上浆组合物和二次涂料组合物的组分,或者(2)所含至少一种组分的用量不同于初始上浆组合物和二次涂料组合物中相同组分的用量。

在该实例中,二次涂料组合物包含一种或多种如上所述的聚合物材料,如聚氨酯,三次粉状涂料组合物包含如上所述的实心颗粒(如 POLARTHERM® 氮

10 化硼颗粒)和中空颗粒(如 ROPAQUE® 颜料)。施涂粉状涂层较好是,使涂有液态二次涂料组合物的纤维辨通过流化床或喷涂设备以使粉末颗粒粘在粘性的二次涂料组合物上。或者,纤维辨可以在施涂三次涂层920之前并合成织物912,如图9所示。将织物912与树脂914组合起来的复合物或层合物910还包含导电层922,其结构与图8中所示类似,这将在下文详细说明。粘合在经

15 涂覆纤维辨310上的粉状实心颗粒的重量百分含量为干纤维辨总重量的0.1-75重量%,较好是0.1-30重量%。

三次粉状涂料还可包含一种或多种如上所述的聚合物材料,如丙烯酸类聚合物、环氧化物或聚烯烃、常规稳定剂和该类涂料领域中已知的其它添加剂,优选是干粉末形式的。

在一个实例中,包含多根纤维的纤维辨在所述至少一根纤维的至少一部分表面上至少部分地涂覆有初始上浆组合物涂层,在至少一部分所述初始组合物上涂有包含聚合物材料的二次涂料组合物,在至少一部分所述二次涂层上涂有包含离散颗粒的三次涂料组合物。在另一个实例中,包含多根纤维的纤维辨在至少一根所述纤维的至少一部分表面上至少部分地涂覆有初始上浆组合物涂

20 层,在至少一部分所述初始组合物上涂覆有包含聚合物材料的二次涂料组合物,在至少一部分所述二次涂层上涂覆有包含片状颗粒的三次涂料组合物。

在一个优选实例中,每个上述实例中的至少一种涂层是不同的。在另一个优选实例中,每个上述实例中的至少两种涂层是相同的。此外,三次涂层可以是含水乳液的残留物或者粉状涂层组合物。该涂料组合物包含一种或多种如上

25 所述的涂料组分。

如上所述的经涂覆纤维辨的多个实例可用作连续纤维辨或进一步加工成不同的产品,如短切纤维辨、合股纤维辨、粗纱和/或织物,如织造布、非织造

- 布(包括但不限于单向布、双轴布和三轴布)、编织品和垫子(包括短切和连续的纤维辫垫)和多层织物(即通过压合保持在一起的叠层织物或者用来形成三维织物结构的一些其它材料)。此外,用作织物的经纤维辫和纬纤维辫的经涂覆纤维辫可以在织造之前不加捻(也被称为无捻或零加捻)或者加捻,该织物可包含加捻和未加捻的经纤维辫和纬纤维辫的多种组合。

本发明的较佳实例包括至少部分涂覆的织物,该织物包含上面详细说明的至少一种具有多根纤维的纤维辫。因此,本发明可以想到由每一种所揭示的具有多根纤维的纤维辫制得的至少部分涂覆的织物。例如,本发明的一个较佳实例是包含至少一种具有多根纤维的纤维辫的至少部分涂覆的织物,该涂层包含有机组分和在 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米·K)的片状颗粒。

在本发明的一个实例中,本发明的涂料组合物施涂在单根纤维上。在另一个实例中,涂料施涂在至少一根纤维辫上。在另一个实例中,本发明的涂料组合物施涂在织物上。这些实例详述于下文。

尽管上文的说明通常是在成纤之后将本发明的涂料组合物直接施涂到玻璃纤维上,然后再将纤维掺入织物,但本发明也包括将本发明的涂料组合物施涂到织物上的实例。向织物上涂覆涂料组合物例如可以是,用多种本领域已知的技术在制造织物之前将涂料施涂到纤维辫上,或者在制得织物之后向织物施涂涂料。按织物的加工过程的不同,本发明的涂料组合物可以直接施涂到织物中的玻璃纤维上,也可以施涂到玻璃纤维和/或织物上已有的另一层涂层上。例如,玻璃纤维可以在成纤和织成织物之后涂覆常规的淀粉-油上浆层,然后该织物可以在施涂本发明涂料组合物之前进行处理以除去淀粉-油上浆层。该上浆层的去除可用本领域熟知技术来完成,如对织物进行热处理或洗涤。在本例中,涂料组合物将直接涂覆到织物的纤维表面上。如果在成纤之后最初施涂到玻璃纤维上的上浆组合物有未被除去部分的话,本发明的涂料组合物就涂覆在这些上浆组合物的残留部分上,而不是直接涂覆的纤维表面上。

在本发明的另一个实例中,可以在成纤之后立即向玻璃纤维施涂本发明涂料组合物的选定组分,而在制成织物之后向织物施涂该涂料组合物的其余组分。与上述实例相类似,在用所述其余组分涂覆纤维和织物之前可以从玻璃纤维上去除一部分或全部的所述选定组分。这样,所述其余组分或者是直接涂覆在织物的纤维表面上,或者是涂覆在未从纤维表面去除的那些选定组分上。

在本发明另一个优选实例中,包含至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物至少部分地涂覆有一种初始涂层,在至少一部分该初始涂层上涂有二次涂层,



所述二次涂层包含无机材料颗粒，该无机材料在 300K 时的热导率大于 1 瓦特/(米·K)。

在另一个实例中，包含至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物至少部分地涂覆有一种涂料，该涂料包含(a)片状无机颗粒，其莫氏硬度值不超过至少一根玻璃纤维的莫氏硬度值，和(b)成膜材料。

在另一个实例中，包含至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物至少部分地涂覆有一种涂料，该涂料包含(a)金属颗粒，其莫氏硬度值不超过所述至少一根玻璃纤维的莫氏硬度值，所述金属颗粒选自钼、铌、锡、铜、锌、金和银，和(b)成膜材料。

在另一个实例中，包含至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物至少部分地涂覆有一种初始涂层和在至少一部分所述初始涂层上的二次涂层，所述二次涂层包含许多个亲水性颗粒，这些颗粒在其间隙内可吸收和保留水分。

在本发明的另一个实例中，包含至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物在其至少一部分表面上具有与树脂相容的涂料组合物，该涂料组合物包含(a)多个离散颗粒，该颗粒由选自有机材料、无机聚合物材料、复合材料及其混合物中的材料制得，所述颗粒用激光散射技术测得的平均粒度在 0.1-5 微米的范围内；(b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料；和(c)至少一种成膜材料。

在另一个实例中，包含至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物在其至少一部分表面上具有与树脂相容的涂料组合物，该涂料组合物包含(a)多个离散的非蜡质颗粒，该颗粒由选自有机材料、复合材料及其混合物中的材料制得，和至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料。

在另一个实例中，包含至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物在其至少一部分表面上具有与树脂相容的涂料组合物，该涂料组合物包含(a)多个中空有机颗粒，和(b)至少一种不同于所述中空有机颗粒的聚合物材料。

本发明的另一个实例是针对包含至少一根具有多根纤维的纤维辫的织物，至少一部分所述织物具有与树脂相容的涂层，其烧失量为 0.1-1.6，根据 ASTM D 737 测得的透气性为不大于 10 标准立方英尺/(分钟·平方英尺)。

本文所用“透气性”指织物能使空气流过的透气程度。透气性可用纺织品透气性的标准试验方法 ASTM D 737 进行测量，该测试方法于此引为参考。

以上各个实例中所用的这些组分可选自如上所述的涂料组分，附加组分也可选自如上所述的相应组分。

在本发明的一个优选实例中,适用于增强电子元件承载物的织物用下述方法制得,该方法包括以下步骤:

- (a) 获得至少一种具有多根纤维的纬纱,在至少一部分所述至少一种纬纱上具有第一树脂相容涂层;
- 5 (b) 获得至少一种具有多根纤维的经纱,在至少一部分所述至少一种经纱上具有第二树脂相容涂层;
- (c) 将烧失量小于 2.5 重量%的所述至少一种经纱和所述至少一种纬纱织成适用于增强电子元件承载物的织物。

在本发明的另一个实例中,织物的并合如下进行:(a) 使具有多根玻璃纤维的第一玻璃纤维辫的至少一部分与织物并合装置部件的表面不平部分滑动接触,所述表面不平部分的莫氏硬度值大于所述第一玻璃纤维辫的玻璃纤维的莫氏硬度值,所述玻璃纤维辫的至少一部分玻璃纤维表面上具有任一个前述实例中所述的涂层(可以是单独的也可以组合),所述涂层防止多根玻璃纤维表面的磨损;和(b) 将第一玻璃纤维辫与第二玻璃纤维辫交织成织物。

15 本发明的另一个实例是对具有至少一根玻璃纤维的纤维辫与固态物体的表面不平部分滑动接触而造成的磨损加以抑制的方法,该方法包括:

- (a) 向玻璃纤维辫的至少一根玻璃纤维的至少一部分表面上施涂任一个前述实例的涂料组合物(可以是单独的也可以是其组合);
- (b) 至少部分地干燥所述涂料组合物,形成在所述至少一根玻璃纤维的至少一部分表面上具有组合物残留物的上浆玻璃纤维辫;
- 20 (c) 使至少一部分玻璃纤维辫滑动接触固态物体的表面不平部分(其硬度值大于所述至少一根玻璃纤维的硬度值),以使玻璃纤维辫的所述至少一根玻璃纤维与所述固态物体的表面不平部分接触所造成的磨损受到所述涂料组合物抑制。

25 如上所述,用于这些实例中的涂料组分可选自如上所述的涂料组分,附加组分也可选自如上所述的相应组分。

经涂覆纤维辫 10、210 和 310 以及由它们制得的产品(例如,如上所述的经涂覆织物)可用于多种用途,但优选的是用作增强件 410 用来增强聚合物基材 412 以形成复合物 414,如图 4 所示,这将在下文详细说明。这些用途包括但不限于用作印刷线路板的层合物,通信电缆的增强件以及多种其它复合物。

30 本发明的经涂覆纤维辫和织物较好是与用来制造电子元件承载物和印刷线路板的一般聚合物基材树脂相容。此外,经涂覆纤维辫适合用在喷气织机上,

喷气织机常用来制造用于这些用途的增强织物。待用喷气织机织造的纤维上所施涂的常规上浆组合物包括通常与所述树脂体系不相容的组分，如淀粉和油。已观察到，涂有本发明包含颗粒 18 的涂料组合物的纤维辨，其织造性能类似于涂有淀粉/油基的常规上浆组合物的纤维辨，并且能与 FR-4 环氧树脂相容。

5 尽管不受任何具体理论的限制，但本发明的颗粒 18 被认为在加工和喷气织造时提供了喷气织造操作必需的纤维分离和空气阻力(air drag)，其作用类似于常规淀粉/油上浆组合物的淀粉组分，但还提供与环氧树脂体系的相容性，这作用又不同于常规的组合物。例如，颗粒 18 向涂料提供了干粉末特性，这类似于淀粉涂料的干润滑剂特性。

10 在本发明的经涂覆纤维辨中，颗粒在纤维辨的纤维之间有利地提供间隙，这些间隙有助于基材从其间流过，以更迅速和/或更均匀地湿润和湿透纤维辨的纤维。此外，纤维辨优选是辨开松度高(如上所述)，这也有助于基材在纤维束之间的流动。令人惊奇的是，在一些实例中颗粒用量可超过施涂在纤维上的涂料组合物固体总量的 20 重量%，而仍然能够充分地粘合在纤维上，所得纤维辨

15 的加工处理性能至少比得上不含颗粒涂层的纤维辨。

现参见图 8，本发明经涂覆纤维辨的一个优点是由掺入经涂覆纤维辨的织物 812 制得的层合物 810 在织物 812 和聚合物基材 814 的界面上具有良好的结合性。在由层合物 810 制得的电子元件承载物 818 中良好的界面结合性能提供良好的水解稳定性和抗金属迁移性(如上所述)。

20 在图 5 所示的另一个非限制性实例中，按照本发明制得的经涂覆纤维辨 510 在编织物或织造织物 512 增强物中可用作经纤维辨和/或纬纤维辨 514 和 516，较好是形成用于印刷线路板的层合物(如图 7-9 所示)。经纤维辨 514 可以在使用之前用本领域技术人员已知的任何常规加捻技术加捻，尽管这不是必需的。一种技术是使用加捻框架来使纤维辨加捻每英寸 0.5-3 圈。增强织物 512 较好

25 可包含每厘米 5-100 根经纤维辨 514(约 13-254 根经纤维辨/英寸)，较好是包含每厘米 6-50 根纬纤维辨(约 15-127 根纬纤维辨/英寸)。织造结构可以是规则的平纹织网或筛网(如图 5 所示)，尽管还可使用本领域技术人员熟知的其它任何织造形式，如斜纹织造或缎纹织造。

30 在一个实例中，本发明合适的织造增强织物 512 可用本领域技术人员熟知的任何常规织机来形成，如梭织机、喷气织机或剑杆织机，但优选是用喷气织机。较佳的喷气织机是购自 Tsudakoma of Japan 的 103、1031、1033 或 ZAX 型号；购自 Sulzer Brothers LTD. of Zurich, Switzerland 的 Sulzer Ruti 的 L-5000、

L-5100 或 L-5200 型号和 Toyoda 的 JAT610 型号。

如图中所示, 喷气织造如上所述是指用喷气织机 626(如图 6 所示)通过从一个或多个喷气喷嘴 618(示于图 6 和 6a)中喷出的压缩空气流 614 将纬纱 610 插入经纱梭口的一种织物织造方法。纬纱 610 被压缩空气推进越过织物 628 的  
5 宽度 624(约 10-60 英寸), 更好是 0.91 米(约 36 英寸)。

喷气织造系统可具有一个主喷嘴 616, 但较好是沿经纱梭口 612 还具有多个辅助的补充喷嘴 620, 用来向纬纱 610 提供数股辅助空气 622, 以保持纱 610 横越织物 628 的宽度 624 时所需的气压。施加在主空气喷嘴 616 上的气压(表压)较好是 103-413 千帕(kPa) (约 15-60 磅/英寸<sup>2</sup> (psi)), 更好是 310 kPa (约 45 psi)。  
10 较佳类型的主空气喷嘴 616 是购自 Sulzer Ruti of Spartanburg, North Carolina 型号为 044 455 001 的 Sulzer Ruti 针状空气喷嘴单元, 其内部喷气室的直径 617 为 2 毫米, 喷嘴出口管 619 的长度 621 为 20 厘米。较好的是, 喷气织造系统具有 15-20 个辅助空气喷嘴 620, 它们在纬纱 610 的行进方向提供数股辅助气流, 以帮助推进纱 610 越过织机 626。施加在每个辅助空气喷嘴 620 上的气压(表  
15 压)较好是 3-6 巴。

用供料系统 632 从供料组件 630 上拉出纬纱 610, 送料速率为 180-550 米/分钟, 较好是 274 米/分钟 (约 300 码/分钟)。纬纱 610 通过夹子送入主喷嘴 618。一股气流推动预定长度的纬纱(其长度约等于织物的所需宽度)穿过管导片。当  
插入完成之后, 用切割机 634 切断连在主喷嘴 618 上的纬纱末梢。

用下述方法可测量使用喷气织造方法织造的各种纱的相容性和空气动力学性能, 这些方法统称为“喷气输送阻力(Air Jet Transport Drag Force)”试验方法。喷气输送阻力试验用来测量用喷气力将纱拉入喷气喷嘴时施加在纱上的吸引力或牵引力(“阻力”)。在该方法中, 每根纱样品以 274 米(约 300 码)/分钟  
20 的速率送过一喷气喷嘴, 该喷嘴是购自 Sulzer Ruti of Spartanburg, North Carolina 型号为 044 455 001 的 Sulzer Ruti 针状空气喷嘴单元, 其内部喷气室的直径 617 为 2 毫米, 喷嘴出口管 619 的长度 621 为 20 厘米, 其气压为 310 千帕(约 45 磅/英寸<sup>2</sup>)表压。在纱进入喷气喷嘴之前的位置上放置张力计与该纱接触。张力计用来测量当纱被拉入喷气喷嘴时由喷气施加在纱上的克力(阻力)。  
25

每单位质量的阻力可用作相对比较纱样品的基础。为了能够相对比较, 将  
30 阻力测量值对 1 厘米长度的纱进行归一化。1 厘米长度纱的克质量可以按式 2 确定:

$$\text{克质量} = (\pi (d/2)^2) (N) (\rho_{\text{玻璃}}) (1 \text{ 厘米长度的纱}) \quad (\text{式 } 2)$$

式中, d 是纱束中单根纤维的直径, N 是纱束中的纤维数目,  $\rho_{\text{玻璃}}$  是 25℃ 时玻璃的密度(约为 2.6 克/厘米<sup>3</sup>)。表 C 列出了几种典型的玻璃纤维纱产品的纱中纤维的直径和数目。

5

表 C

纱类型	纤维直径 (厘米)	丝束中纤维的数目
G75	$9 \times 10^{-4}$	400
G150	$9 \times 10^{-4}$	200
E225	$7 \times 10^{-4}$	200
D450	$5.72 \times 10^{-4}$	200

例如, 1 厘米长度的 G75 纱的克质量为  $(\pi (9 \times 10^{-4}/2)^2) (400) (2.6 \text{ 克/厘米}^3)$  (1 厘米长度的纱) =  $6.62 \times 10^{-4}$  克质量。对于 D450 纱, 克质量为  $1.34 \times 10^{-4}$  克质量。每单位质量的相对阻力(“喷气输送阻力”)是用由张力计测得的阻力测量值(克力)除以进行试验的纱类型的克质量而计算得到的。例如, 对于 G75 纱样品, 若阻力的张力计测量值为 68.5, 则喷气输送阻力等于 68.5 除以  $6.62 \times 10^{-4}$  = 103,474 克力/克质量纱。

用来形成本发明层合物用织造布的纱的喷气输送阻力, 按照上述喷气输送阻力试验方法测量, 较好是大于 100,000 克力/克质量纱, 更好是 100,000-400,000 克力/克质量纱, 再好是 120,000-300,000 克力/克质量纱。

本发明的织物较好是以适用于电子元件承载物或印刷线路板用层合物的方式进行织造, 例如揭示于 Clark-Schwebel, Inc. of Anderson, South Carolina 的技术公报“Fabrics Around the World” (1995), 于此引为参考。层合物可以是单向层合物, 即每层织物中的大多数纤维、纱或纤维辫都沿同一方向取向。

例如, 使用 E225 E-玻璃纤维纱的非限制性织物样式(fabric style)是 Style 2116, 每 5 厘米具有 118 根经纱和 114 根纬纱(每英寸具有 60 根经纱和 58 根纬纱); 使用 7 22 1×0 (E225 1/0)经纱和纬纱; 标称织物厚度为 0.094 毫米(约 0.037 英寸); 织物重量(或基重)为 103.8 克/米<sup>2</sup> (约 3.06 盎司/平方米)。使用 G75 E-玻璃纤维纱的织物样式的非限制性例子是 Style 7628, 每 5 厘米具有 87 根经纱和 61 根纬纱(每英寸具有 44 根经纱和 31 根纬纱); 使用 9 68 1×0 (G75 1/0)经纱和纬纱; 标称织物厚度为 0.173 毫米(约 0.0068 英寸); 织物重量为 203.4 克/米<sup>2</sup> (约 6.00 盎司/平方米)。使用 D450 E-玻璃纤维纱的织物样式的非限制性例

子是 Style 1080, 每 5 厘米具有 118 根经纱和 93 根纬纱(每英寸具有 60 根经纱和 47 根纬纱); 使用 5 11 1×0 (D450 1/0)经纱和纬纱; 标称织物厚度为 0.053 毫米(约 0.0021 英寸); 织物重量为 46.8 克/米<sup>2</sup> (约 1.38 盎司/平方米)。使用 D900 E-玻璃纤维纱的织物样式的非限制性例子是 Style 106, 每 5 厘米具有 110 根经纱和 110 根纬纱(每英寸具有 56 根经纱和 56 根纬纱); 使用 5 5.5 1×0 (D900 1/0) 经纱和纬纱; 标称织物厚度为 0.033 毫米(约 0.013 英寸); 织物重量为 24.4 克/米<sup>2</sup> (约 0.72 盎司/平方米)。使用 D900 E-玻璃纤维纱的织物样式的另一个非限制性例子是 Style 108, 每 5 厘米具有 118 根经纱和 93 根纬纱(每英寸具有 60 根经纱和 47 根纬纱); 使用 5 5.5 1×2 (D900 1/2)经纱和纬纱; 标称织物厚度为 0.061 毫米(约 0.0024 英寸); 织物重量为 47.5 克/米<sup>2</sup> (约 1.40 盎司/平方米)。使用 E225 和 D450 E-玻璃纤维纱的织物样式的非限制性例子是 Style 2113, 每 5 厘米具有 118 根经纱和 110 根纬纱(每英寸具有 60 根经纱和 56 根纬纱); 使用 7 22 1×0 (E225 1/0)经纱和 5 11 1×0 (D450 1/0)纬纱; 标称织物厚度为 0.079 毫米(约 0.0031 英寸); 织物重量为 78.0 克/米<sup>2</sup> (约 2.30 盎司/平方米)。使用 G50 和 G75 E-玻璃纤维纱的织物样式的非限制性例子是 Style 7535, 每 5 厘米具有 87 根经纱和 57 根纬纱(每英寸具有 44 根经纱和 29 根纬纱); 使用 9 68 1×0 (G75 1/0)经纱和 9 99 1×0 (G50 1/0)纬纱; 标称织物厚度为 0.201 毫米(约 0.0079 英寸); 织物重量为 232.3 克/米<sup>2</sup> (约 6.85 盎司/平方米)。

这些和其它有用的织物样式的说明可见于 IPC-EG-140 “Specification for Finished Fabric Woven from 'E' Glass for Printed Boards”, The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits 的出版物 (1997 年 6 月), 于此引为参考。尽管上述织物方式使用加捻纱, 但可以想到本发明的这些和其它织物方式也可使用零加捻纱或粗纱与加捻纱结合或者代替加捻纱。

在本发明的一个实例中, 织物中的一些或所有经纱可具有涂覆有可与树脂相容的第一上浆组合物的纤维, 一些或所有纬纱可具有涂覆有不同于第一组合物的可与树脂相容的第二涂料的纤维, 即第二组合物(1)含有至少一种组分在化学上不同于或者在形式上不同于第一上浆组合物的组分, 或者(2)所含至少一种组分的用量不同于第一上浆组合物所含相同组分的用量。

现参见图 7, 织物 712 可用来通过用基材(较好是聚合物成膜用热塑性或热固性基材 716)涂覆和/或浸渍来形成复合物或层合物 714。复合物或层合物 714 适合用作电子元件承载物。本文所用“电子元件承载物”指机械上承载和/或电气上互连各元件的结构。例子包括但不限于有源电子器件、无源电子器件、印

刷电路、集成电路、半导体器件和与这些元件有关的其它硬件(包括但不限于接插件、插座、固定夹和散热器)。

本发明的较佳实例是针对包含至少一根如上所述的具有多根纤维的部分涂覆的纤维辫的增强复合物。因此,本发明可想到由各种所揭示的具有多根纤维的纤维辫制得的增强复合物。例如,本发明的一个较佳实例是针对包含基材和至少一根具有多根纤维的部分涂覆纤维辫的增强复合物,所述涂层包含有机材料和在 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米·K)的片状颗粒。

本发明的另一个较佳实例是针对一种增强复合物,它包含(a)一根具有多根纤维的至少部分涂覆的纤维辫,所述涂层包含至少一种片状颗粒,和(b)基材。

另一个较佳实例是针对一种增强复合物,它包含(a)一根具有多根玻璃纤维的至少部分涂覆的纤维辫,所述涂层包含一种含水组合物的残留物,该组合物包含(i)多个离散颗粒,该颗粒由选自有机材料、无机聚合物材料、复合材料及其混合物中的材料制得,(ii)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料;和(iii)至少一种成膜材料;和(b)基材。

本发明的另一个较佳实例是针对一种增强复合物,它包含至少一种纤维辫和基材,所述增强复合物还包含一种含水组合物的残留物,所述组合物包含(a)多个离散颗粒,该颗粒由选自有机材料、无机聚合物材料、复合材料及其混合物中的材料制得,(b)至少一种不同于所述多个离散颗粒的润滑材料;和(c)至少一种成膜材料。

本发明的另一个较佳实例是针对一种增强复合物,它包含(a)一根具有多根玻璃纤维的至少部分涂覆的纤维辫,所述涂层包含一种含水组合物的残留物,所述组合物包含以固体总量计大于 20 重量%的离散颗粒,所述颗粒的莫氏硬度值不超过至少一根所述玻璃纤维的莫氏硬度值;和(b)基材。

另一个较佳实例是针对一种增强复合物,它包含至少一根具有多根玻璃纤维的纤维辫和基材,所述增强复合物还包含一种含水组合物的残留物,所述组合物包含以固体总量计大于 20 重量%的离散颗粒,所述颗粒的莫氏硬度值不超过至少一根所述玻璃纤维的莫氏硬度值。

本发明的另一个实例是针对一种增强复合物,它包含(a)至少一根具有多根玻璃纤维的纤维辫,所述纤维辫涂覆有一种可与树脂相容的组合物,该组合物包含多个离散颗粒,该颗粒由选自有机材料、无机聚合物材料、复合材料及其混合物中的材料制得,所述离散颗粒的平均粒度小于 5 微米;和(b)基材。具体而言,所述多个离散颗粒由选自非热膨胀有机材料、无机聚合物材料、非热膨

胀复合材料以及它们的任意混合物中的材料制得。

用于上述增强复合物实例中的涂料和可与树脂相容的组合物的组分可选自上文所述的涂料组分，附加组分也可选自上文所述的相应组分。

用于本发明的优选基材包括热固性材料，如热固性聚酯、乙烯基酯、环氧  
5 化物(其分子中至少包含一个环氧基或环氧乙烷基，如多元醇或硫醇的多缩水甘油醚)、酚醛塑料、氨基塑料、热固性聚氨酯、上述任意物质的衍生物，和上述物质的任意混合物。用来形成印刷线路板用层合物的优选基材是 FR-4 环氧树脂，它们是多官能的环氧树脂，如双官能的溴化环氧树脂、聚酰亚胺和液晶聚合物，它们的组合物是本领域技术人员熟知的。若需要有关这些组合物的进一步信息，可参见 Electronic Materials Handbook<sup>TM</sup>，ASM International (1989)，第  
10 534-537 页，其内容于此引为参考。

合适的聚合物热塑性基材的非限制性例子包括聚烯烃、聚酰胺、热塑性聚氨酯和热塑性聚酯、乙烯基聚合物，以及上述物质的任意混合物。有用的热塑性材料的其它例子还包括聚酰亚胺、聚醚砜、聚苯砜、聚醚酮、聚苯醚、聚苯  
15 硫、聚缩醛、聚氯乙烯和聚碳酸酯。

优选基材配方由下列物质组成：EPON 1120-A80 环氧树脂 (购自 Shell Chemical Company of Houston, Texas)、双氰胺、2-甲基咪唑和 DOWANOL PM 二醇醚 (购自 The Dow Chemical Co. of Midland, Michigan)。

可以与聚合物基材和增强材料一起混入复合物中的其它组分包括着色剂  
20 或颜料、润滑剂或加工助剂、紫外线(UV)稳定剂、抗氧化剂、其它填料和增量剂。在优选实例中，无机材料可以与聚合物基材一起加入。这些无机材料包括陶瓷材料和金属材料，可选自如上所述的无机材料。

将织物 712 浸入聚合物基材 716 的浴中可以涂覆和浸渍该织物，例如说明  
于 R. Tummala (Ed.) Microelectronics Packaging Handbook (1989)，第 895-896 页，  
25 其内容于此引为参考。更通常的是，可以手工或者用能将增强材料大致均匀地分布在整个聚合物基材中的任意合适的自动送料或混合装置将切断或连续的纤维辫增强材料分散在基材中。例如，可以同时或顺序地干混合所有组分来将增强材料分散到聚合物基材中。

聚合物基材 716 和纤维辫可用多种方法形成复合物或层合物 714，所述方法  
30 与诸如所用聚合物基材类型等因素有关。例如，对于热固性基材，可以压塑或注塑、拉制成型、长丝缠绕、手工铺叠(hand lay-up)、喷附来形成复合物，也可以先片料成型或预制整体成型再压塑或注塑来形成复合物。热固性聚合物基



材可以通过向该基材加入交联剂和/或例如加热来进行固化。用于交联聚合物基材的合适交联剂如上所述。热固性聚合物基材的温度和固化时间取决于一些因素，例如但不限于所用聚合物基材的类型、基材体系中的其它添加剂和复合物厚度。

- 5       对于热塑性基材，用于形成复合物的合适方法包括先直接模塑或挤出配混再进行注塑。用上述方法形成复合物的方法和装置如 I. Rubin Handbook of Plastic Materials and Technology (1990)中所述，第 955-1062、1179-1215 和 1225-1271 页，其内容引为参考。

- 本发明的其它较佳实例是针对适用于电子元件承载物的增强层合物，它包含如上所述的具有至少一根玻璃纤维辫的至少部分涂覆的织物。因此，本发明可想到由每一种所揭示的具有至少一根纤维辫的织物制得的适用于电子元件承载物的增强层合物。例如，本发明的一个优选实例是针对一种适用于电子元件承载物的增强层合物，它包含基材和至少一块具有至少一种纤维辫的部分涂覆织物，所述涂层包含有机组分和 300K 时热导率至少为 1 瓦特/(米·K)的片状颗粒。在另一个实例中，该涂料与适用于电子元件承载物的增强层合物中的基材相容。
- 10       本发明的另一个实例是针对适用于电子元件承载物的增强层合物，该层合物包含(a)基材，和至少一块具有至少一种纤维辫的非脱脂织物，所述至少一块织物的至少一部分所具有的涂层可与适用于所述电子元件承载物的所述增强层合物中的基材相容。本发明另一个实例是针对一种适用于电子元件承载物的增强层合物，该层合物包含(a)基材和(b)至少一块具有至少一种纤维辫的织物，在至少一部分该织物表面上具有可与树脂相容的非整理用(non-finishing)涂料组合物。
- 15       本文所用“非脱脂织物”指该织物未经历来从织物上去除不与树脂相容的上浆材料的常规纤维加工过程。如上所述，这些常规纤维加工过程的例子除洗涤之外，还有热清洁和喷水洗涤。本文所用“非整理用”树脂相容性涂料组合物指如上所述的不上浆纤维整理加工过程的可与树脂相容的涂料组合物。例如，非整理用树脂相容性涂料组合物指如上所述的初始、二次和/或三次涂料组合物，但不是指通常的整理用上浆组合物，例如在脱脂之后施涂到纤维
- 20       上的由硅烷偶联剂和水制得的组合物。然而，本发明确实想到一种涂料，它包含本发明中可与树脂相容且涂覆有整理用上浆料的涂料。

      本发明另一个优选实例是针对一种形成用于电子元件承载物的层合物的

方法,该方法包括以下步骤:

- (a)获得适用于增强电子元件承载物的织物,该织物由至少一种具有多根纤维的纬纱和至少一种具有多根纤维的经纱编织形成,在所述至少一种纬纱的至少一部分上具有第一树脂相容涂层,在所述至少一种经纱的至少一部分上具有
- 5 第二树脂相容涂层;
- (b)用基材树脂至少部分涂覆至少一部分所述织物;
- (c)至少部分固化所述至少部分涂覆的织物,形成预浸渍层;
- (d)将两层或多层预浸渍层层合在一起形成适用于电子元件承载物的层合物。

- 10 用于上述增强层合物的实例的涂料组分可选自如上所述的涂料组分,附加组分也可选自如上所述的相应组分。

本发明的其它较佳实例是针对用于电子元件承载物的预浸渍体,它包含一块如上所述的具有至少一根纤维的至少部分涂覆的织物。因此,本发明可以想到由每一种所揭示的具有至少一根纤维的织物制得的电子元件承载物用

15 预浸渍体。

- 本发明的另一个实例是针对电子元件承载物用预浸渍体,该预浸渍体包含
- (a)基材,和至少一块具有至少一根纤维的非脱脂织物,至少一部分所述至少一块织物所具有的涂层可与所述电子元件承载物用的所述预浸渍体中的基材相容。本发明的另一个实例是针对电子元件承载物用预浸渍体,该预浸渍体包
- 20 含(a)基材和(b)至少一块具有至少一根纤维的织物,在至少一部分该织物表面上具有可与树脂相容的非整理用涂料组合物。

如上所述,上述实例中所用的涂料组分可选自如上所述的涂料组分,附加组分也可选自如上所述的相应组分。

- 在图8所示的本发明的一个非限制性具体实例中,复合物或层合物810包
- 25 含浸渍有相容性基材814的织物812。然后将经浸渍织物在一套计量辊之间挤压以留下计量量的基材,干燥形成半固化基材或预浸渍体形式的电子元件承载物。可沿预浸渍体侧面822的一部分放置导电层820,放置方式将在下文说明,对预浸渍体进行固化形成具有导电层的电子元件承载物818。在本发明的另一个实例中,在电子元件承载物工业中更通常的是将两层或多层预浸渍体与一层
- 30 或多层导电层组合并层合在一起,以本领域技术人员熟知的方法进行固化,形成多层电子元件承载物。例如(但并不限制本发明),预浸渍体层叠物的层合方法可通过将层叠物例如在抛光钢板之间于高温加压一段预定的时间,以固化聚

合物基材并形成所需厚度的层合物。可以在层合和固化之前或之后向一层或多层预浸渍层的一部分上面放置导电层，这样所得电子元件承载物就是沿一部分外露表面具有至少一层导电层的层合物，下文称其为“包金属层合物”(clad laminate)。

- 5 可以用本领域熟知的技术由单层或多层电子元件承载物的一层或多层导电层形成线路，以构造印刷线路板或印刷电路板形式的电子元件承载物(下文统称为“电子线路板”)。

本发明的其它较佳实例是针对电子元件承载物和电子线路板，它们包含一块如上详述的具有至少一根纤维辫的至少部分涂覆的织物。因此，本发明可以  
10 想到由每一种所揭示的具有至少一根纤维辫的织物制得的电子元件承载物和电子线路板。

本发明的另一个实例是针对一种电子元件承载物，包含(a)至少一块具有至少一根纤维辫的非脱脂织物，至少一部分所述至少一块非脱脂织物所具有的涂层可与基材相容；和(b)电子元件承载物中至少一部分所述至少一块织物上的  
15 至少一种基材。另一个实例是针对一种电子元件承载物，它包含(a)至少一块具有至少一根纤维辫的织物，在至少一部分该织物表面上具有可与树脂相容的非整理用涂料组合物；和(b)电子元件承载物中至少一部分所述至少一块织物上的至少一种基材。

本发明另一个实例是针对一种形成电子元件承载物的方法，该方法包括以  
20 下步骤：

- (a)获得适于增强电子元件承载物的织物，该织物由至少一种具有多根纤维的纬纱和至少一种具有多根纤维的经纱编织形成，在所述至少一种纬纱的至少一部分上具有第一树脂相容涂层，在所述至少一种经纱的至少一部分上具有第二树脂相容涂层；  
25 (b)用基材树脂至少部分涂覆至少一部分所述织物；  
(c)至少部分固化至少一部分织物中的涂料，形成预浸渍层；  
(d)将一层或多层预浸渍层与一层或多层导电层层合在一起形成电子元件承载物。

在另一个优选实例中，所述至少一块织物与所述至少一种基材形成电子元件承载物中的第一复合层。在另一个优选实例中，电子元件承载物还包含不同于第一复合层的第二复合层。  
30

另一个优选实例是针对电子线路板，它包含(a)电子元件承载物，该电子元

件承载物包含(i)至少一块具有至少一根纤维辫的非脱脂织物,至少一部分所述至少一块非脱脂织物所具有的涂层可与基材相容,和(ii)电子元件承载物中至少一部分所述至少一块织物上面的至少一种基材;(b)导电层,所述电子元件承载物和导电层包含在电子线路板内。

- 5 另一个实例是针对电子线路板,它包含(a)电子元件承载物,该电子元件承载物包含(i)至少一块具有至少一根纤维辫的织物,在至少一部分该织物表面上具有可与树脂相容的非整理用涂料组合物,和(ii)电子元件承载物中至少一部分所述至少一块织物上面的至少一种基材;(b)导电层,所述电子元件承载物和导电层包含在电子线路板内。

- 10 在另一个优选实例中,导电层的位置邻近电子元件承载物的选定部分。在另一个优选实例中,所述至少一块织物和所述至少一种基材形成第一复合层。在另一个实例中,电子元件承载物还包含不同于第一复合层的第二复合层。较好是,导电层的位置邻近第一和/或第二复合层电子元件承载物的选定部分。

本发明的另一个实例是针对一种形成印刷线路板的方法,该方法包括以下

- 15 步骤:

(a)获得包含一层或多层导电层和至少一块适于增强电子元件承载物的织物的电子元件承载物,所述织物由至少一种具有多根纤维的纬纱和至少一种具有多根纤维的经纱编织形成,在所述至少一种纬纱的至少一部分上具有第一树脂相容涂层,在所述至少一种经纱的至少一部分上具有第二树脂相容涂层;

- 20 (b)对电子元件承载物的所述一层或多层导电层中的至少一层形成布线图案,制得印刷线路板。

上述电子元件承载物和电子线路板的实例中所用的涂料组分可选自如上所述的涂料组分,附加组分也可选自如上所述的相应组分。

- 如果需要,可以在电子元件承载物中形成孔或洞(也被称为“通孔”),以使得在电子元件承载物相背表面上的电路和/或组件之间形成电气互连,所述通孔可以用本领域已知的任何便利方法形成,包括但不限于机械钻孔和激光钻孔。更具体而言,参见图 10,孔 1060 贯穿本发明电子元件承载物 1054 中织物 1012 的至少一层 1062。织物 1012 包含具有多根玻璃纤维的经涂覆纤维辫,其一层与如上所述的多种聚合物基材相容。形成孔 1060 时,放置电子元件承载物 1054 使其对准(in registry with)成孔装置,如钻头 1064 或激光尖端。用钻头 1064 或激光钻孔,形成穿过织物 1012 至少一层 1062 的一部分 1066 的孔 1060。

在一个优选实例中,用直径为 0.46 mm (0.018 英寸)的碳化钨钻头、以 62

- 个孔/平方厘米(400 个孔/平方英寸)的孔密度和 0.001 的切屑载荷钻 2000 个穿透一叠 3 层层合物的孔, 所得层合物的偏差距离不大于 36 微米。在另一个实例中, 用直径为 0.46 mm (0.018 英寸)的碳化钨钻头、以 62 个孔/平方厘米(400 个孔/平方英寸)的孔密度, 0.001 的切屑载荷钻 2000 个穿透一叠 3 层层合物的孔, 5 所得层合物的钻孔工具磨损百分率不大于 32%。

在另一个实例中, 将含有无机润滑剂的流体配送到成孔装置附近以使该无机润滑剂与成孔装置和电子元件承载物之间的至少一部分界面接触。较好是无机润滑剂选自如上所述的无机润滑剂。

- 本发明的另一个实例是针对穿透电子线路板用电子系统承载物的一层织  
10 物形成孔的方法, 该方法包括:

(1) 将电子系统承载物放置在合适的位置, 该承载物包含一部分一层具有经涂覆纤维辫的织物层, 所述纤维辫在至少一部分所述织物表面上具有可与树脂相容的涂料组合物, 在所述织物中将要成孔处对准成孔装置;

- (2) 在织物层部分中形成孔。  
15 在成孔之后, 在孔壁上沉积一层导电材料或者向孔中填充导电材料, 以助于在电子元件承载物 1054 表面上一层或多层导电层(图 10 中未示出)之间形成所需的电气互连和/或散热。通孔可以部分或完全贯穿电子元件承载物和/或印刷线路板, 这些通孔可以外露于电子元件承载物和/或印刷线路板的一个表面或两个表面上, 或者可完全埋在即位于电子元件承载物和/或线路板内部(“埋入  
20 通孔”)。

- 可以用本领域技术人员熟知的任何方法来形成图 8 所示导电层 820。这些方法例如但不限于在半固化或固化的预浸渍体或层合物一面的至少一部分上层合金属材料薄片或箔来形成导电层。另一个例子是在半固化或固化的预浸渍体或层合物一面的至少一部分上沉积一层金属材料来形成导电层, 所用沉积方法  
25 是熟知技术, 包括但不限于电解电镀、无电镀敷或溅射。适合用作导电层的金属材料包括但不限于铜(优选)、银、铝、金、锡、锡-铝合金、钎、以及它们的混合物。

- 在本发明的另一个非限制性实例中, 电子元件承载物可以是多层电子线路板, 其结构是将一层或多层电子线路板(如上所述)和一层或多层敷金属层合物  
30 (如上所述)和/或一层或多层预浸渍体(如上所述)层合在一起获得的。如果需要, 还可以向电子元件承载物中加入附加导电层, 例如沿多层电子线路板的一部分外露面。此外, 如果需要可以用上述方法由导电层形成附加电路。应该理解,

根据多层电子线路板各层的相对位置,该线路板可具有内部线路和外部线路。如前所述,可以部分或完全贯穿线路板来形成附加孔,以在选定位置的各层之间形成电气互连。应该理解,所得结构可具有一些完全贯穿该结构的孔,一些仅部分贯穿该结构的孔,和一些完全位于该结构内部的孔。

- 5 用来形成电子元件承载物 254 的层合物的厚度较好是大于 0.051 mm (约 0.002 英寸)、更好是 0.13 mm (约 0.005 英寸)至 2.5 mm (约 0.1 英寸)。7628 式样的织物的 8 层层合物,其厚度通常为 1.32 mm (约 0.052 英寸)。层合物中的织物层数可以根据层合物的所需厚度加以变化。

- 10 层合物的树脂含量较好为 35-80 重量%,更好是 40-75 重量%。层合物中织物的量较好为 20-65 重量%,更好为 25-60 重量%。

- 对于由织造 E-玻璃织物和用 FR-4 环氧树脂基材(其最小玻璃化温度为 110 °C)制得的层合物,垂直于机器方向即宽度方向(通常垂直于织物的纵轴,即经纬纱方向)的最小弯曲强度较好是大于  $3 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ ,更好是大于  $3.52 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$  (约 50 kpsi),再好是大于  $4.9 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$  (约 70 kpsi),其测量按照 IPC-4101 “刚性和多层的印刷板用基材的说明书”(Specification for Base Material for Rigid and Multilayer Printed Boards)第 29 页, The Institute for the Interconnecting and Packaging Electronic Circuits 的出版物 (1997 年 12 月)。IPC-4101 于此引为参考。在纵向(通常平行于织物纵轴,即经纬纱方向)上,所需的纵向最小弯曲强度较好是大于  $4 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ ,更好是大于  $4.23 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ 。弯曲强度按照 ASTM D-790 和 Institute for the Interconnecting and Packaging Electronics 的 IPC-TM-650 试验方法手册 (1994 年 12 月)(在此引为参考)进行测量,并按照 IPC-4101 的 3.8.2.4 部分通过蚀刻完全除去金属包层。本发明电子元件承载物的优点包括高弯曲强度(拉伸强度和压缩强度)和高模量,这可减少包含层合物的线路板的变形。

- 25 本发明包铜 FR-4 环氧树脂层合物形式的电子元件承载物,其于 50-288 °C 在层合物 z 方向(即横跨层合物厚度的方向)上的热膨胀系数(“Z-CTE”)较好是小于 5.5%,更好是 0.01-5.0 重量%,按照 IPC 试验方法 2.4.41 (于此引为参考)进行测量。该层合物较好是含有 8 层 7628 式样的织物,尽管也可使用其它式样号的织物,例如但不限于 106、108、1080、2113、2116 或 7535。此外,层合物可包括这些类型织物的组合。具有低热膨胀系数的层合物通常不易膨胀和收缩,可使板变形最小化。

30 本发明还可想到制造多层层合物和电子线路板,它们包括至少一层按照本发明制得的复合层和至少一层以不同方法制得的复合层(如用常规玻璃纤维复

- 合层技术制得)。更具体而言,正如本领域普通技术人员熟知的,用于织造织物的连续玻璃纤维辩中的纤维通常用淀粉/油上浆料进行处理,所述上浆料包括部分或完全糊精化的淀粉或直链淀粉、氢化植物油、阳离子湿润剂、乳化剂和水,包括但不限于那些 Loewenstein 第 237-244 (1993 年第 3 版)中揭示的物质,该文献于此引为参考。然后将用这些纤维辩制得的经纱在织造之前用一种溶液处理,以保护纤维辩免受织造过程中的磨损,所述溶液例如是聚乙烯醇,揭示于美国专利 4,530,876 第 3 栏,第 67 行至第 4 栏,第 11 行,其内容于此引为参考。该操作通常被称为经纱上浆。聚乙烯醇和淀粉/油上浆料通常不能与复合物制造商使用的聚合物基材相容,因此要对织物进行清洁以从玻璃纤维表面上去除基本上所有的有机材料,然后才能浸渍该织造织物。这可通过多种方法来完成,例如擦洗织物,或更通常是用本领域熟知方式对织物进行热处理。清洁操作的结果会使用用来浸渍织物的聚合物基材和经过清洁的玻璃纤维表面之间不存在合适的界面,因此必须向玻璃纤维表面施涂偶联剂。该操作有时被该领域技术人员称为整理。整理操作中最常用的偶联剂是硅烷,包括但不限于那些 E.P. Plueddemann Silane Coupling Agents (1982),第 146-147 页 (于此引为参考)中所述的物质。还可参见 Loewenstein 的第 249-256 页(1993 年第 3 版)。在用硅烷处理之后,用相容性聚合物基材浸渍该织物,在一套计量辊之间挤压,然后干燥形成如上所述的半固化预浸渍体。应该理解,本发明中按照上浆、清洁操作和/或复合物中所用基材树脂的性质,可以省去经纱上浆和/或整理步骤。然后,将一层或多层常规玻璃纤维复合物技术的预浸渍体和一层或多层本发明的预浸渍体组合形成如上所述的电子元件承载物,尤其是多层层合物或电子线路板。关于制造电子线路板的更多信息,可参见电子材料手册(Electronic Materials Handbook<sup>TM</sup>), ASM International (1989),第 113-115 页, R. Tummala (Ed.) 微电子封装手册(Microelectronics Packaging Handbook) (1989),第 858-861 和 895-909 页, M. W. Jawitz, 印刷线路板手册 (Printed Circuit Board Handbook) (1997) 第 9.1-9.42 页,和 C. F. Coombs, Jr. (Ed.) 印刷线路手册 (Printed Circuits Handbook) (1988, 第 3 版),第 6.1-6.7 页,这些文献于此引为参考。

形成本发明电子元件承载物用的复合物和层合物可用来形成电子工业中所用的封装物,更好是第一、第二和/或第三级封装物,如 Tummala 的文献第 25-43 页(在此引为参考)中所述。此外,本发明也可用于其它级别的封装。

在本发明的一个非限制性实例中,按照本发明由 8 层预浸渍体(由 7628 式样的 E-玻璃织物和  $T_g$  是 140℃ 的 FR-4 聚合物树脂形成)制得的未包金属的层合

物,其平行于织物经纱方向测得的弯曲强度较好是大于 100,000 磅/平方英寸(约 690 兆帕),在平行于织物纬纱方向测得的弯曲强度较好是大于 80,000 (约 552 兆帕),该测量按照 IPC-TM-650, No. 2.4.4 (在此引为参考)进行。

在本发明的另一个非限制性实例中,按照本发明由 8 层预浸渍体(由 7628 式样的 E-玻璃织物和  $T_g$  是 140℃ 的 FR-4 聚合物树脂形成)制得的未包金属的层合物,按照 ASTM D 2344-84 (在此引为参考)用跨度距离与厚度的比值为 5 测量其短梁剪切强度,平行于织物经纱方向时较好是大于 7400 磅/平方英寸(约 51 兆帕),平行于织物纬纱方向时较好是大于 5600 磅/平方英寸(约 39 兆帕)。

在本发明的另一个非限制性实例中,按照本发明由 8 层预浸渍体(由 7628 式样的 E-玻璃织物和  $T_g$  是 140℃ 的 FR-4 聚合物树脂形成)制得的未包金属的层合物,按照 ASTM D 2344-84 用跨度距离与厚度的比值为 5、在浸入沸水中 24 小时后测量其短梁剪切强度,平行于织物经纱方向时较好是大于 5000 磅/平方英寸(约 34 兆帕),平行于织物纬纱方向时较好是大于 4200 磅/平方英寸(约 30 兆帕)。

本发明还包括一种增强基材形成复合物的方法,该方法包括:(1)向纤维增强材料施涂至少一层如上详述的初始、二次和/或三次涂料组合物,这些组合物包含在纤维的相邻纤维之间提供间隙空间的颗粒,(2)干燥涂料在增强材料上形成涂层,(3)使增强材料与基材结合,(4)至少部分固化基材形成增强复合物。增强材料可以例如通过使其分散在聚合物基材中而与基材结合,但本发明不限于此。优选是,一层或多层涂料一旦干燥即在增强材料上形成大致均匀的涂层。在本发明的一个非限制性实例中,以固体总量计,颗粒占上浆组合物的至少 20 重量%。在另一个非限制性实例中,颗粒的最小平均颗粒尺寸至少为 3 微米,优选是至少 5 微米。在另一个非限制性实例中,颗粒的莫氏硬度值小于纤维增强中所包含任何玻璃纤维的莫氏硬度值。

本发明还包括一种抑制纤维增强相邻纤维之间粘合的方法,该方法包括以下步骤:(1)向纤维增强施涂至少一层如上详述的初始、二次和/或三次涂料组合物,这些组合物包含在纤维的相邻纤维之间提供间隙空间的颗粒,(2)干燥涂料在纤维的纤维上面形成涂层,以使得纤维增强相邻纤维之间的粘合得以抑制。优选是,一层或多层涂料一旦干燥即在增强材料上形成大致均匀的涂层。在本发明的一个非限制性实例中,以固体总量计,颗粒占上浆组合物的至少 20 重量%。在另一个非限制性实例中,颗粒的最小平均颗粒尺寸至少为 3 微米,优选是至少 5 微米。例如,在球状颗粒的情况下,最小平均颗粒尺寸对应于颗粒直径。



例如,在矩形形状颗粒的情况下,最小平均颗粒尺寸是指颗粒的平均长度、宽度或高度。在另一个非限制性实例中,颗粒的莫氏硬度值小于纤维辫中所包含任何玻璃纤维的莫氏硬度值。

本发明还包括一种抑制纤维增强复合物的基材水解的方法,该方法包括(1)向纤维辫增强材料施涂至少一层如上详述的初始、二次和/或三次涂料组合物,这些组合物包含以固体总量计大于20重量%的离散颗粒,(2)干燥涂料在增强材料上形成涂层,(3)使增强材料与基材结合,(4)至少部分固化基材形成增强复合物。优选是,一层或多层涂料一旦干燥即在增强材料上形成大致均匀的涂层。如上所述,增强材料可以例如通过使其分散在基材中而与该基材结合。

在本发明的一个非限制性实例中,织物较好是织造成7628式样的织物,其透气性小于10立方英尺/分钟,更好是小于5立方英尺/分钟,按照ASTM D 737纺织品透气性的标准试验方法测量。虽然不限制本发明,但据认为,本发明经纱的长横截面和高辫开松度(如下所述)使得本发明织物的透气性与经上浆的经纱制得的更常规织物相比有所下降。

如前所述,在电子元件承载物应用的常规织造操作中,经纱在织造之前通常涂有经纱上浆层,以助于防止织造过程中经纱的磨损。通常使经纱经过含有经纱上浆组合物的浸渍盘或浸渍浴,然后经过一套或多套挤压辊除去多余材料,如此将经纱上浆组合物施涂到经纱上。通常的经纱上浆组合物可包括例如成膜材料、增塑剂和润滑剂。通常用于经纱上浆组合物的成膜材料是聚乙烯醇。在经纱上浆之后,干燥经纱并将其卷绕在织机卷轴上。经纱末端的数目和间距取决于织物织造的样式。因为初始上浆料和经纱上浆料的结合,经上浆的经纱干燥后的烧失量通常大于2.0%。

通常,当将织物作为增强物加入用于制造电子元件承载物时,经纱上浆料和淀粉/油上浆料通常不能与复合物制造商所用的聚合物树脂材料相容,因此必须对织物进行清洁以从玻璃纤维表面上去除基本上所有的有机材料,然后再对织造织物进行浸渍。这可通过多种方法来完成,例如擦洗织物,或更通常是用本领域熟知方式对织物进行热处理。清洁操作的结果会使用来浸渍织物的聚合物基材和经过清洁的玻璃纤维表面之间不存在合适的界面,因此必须向玻璃纤维表面施涂偶联剂。该操作有时被该领域技术人员称为整理。整理上浆层通常能获得LOI小于0.1%的织物。

整理上浆层之后,用相容性聚合物基材浸渍该织物,在一套计量辊之间挤压,然后干燥形成如上所述的半固化预浸渍体。关于制造电子线路板的更多信

- 息, 可参见电子材料手册(Electronic Materials Handbook™), ASM International (1989), 第 113-115 页, R. Tummala (Ed.) 微电子封装手册(Microelectronics Packaging Handbook)(1989), 第 858-861 和 895-909 页, M. W. Jawitz, 印刷线路板手册 (Printed Circuit Board Handbook) (1997) 第 9.1-9.42 页, 和 C. F. Coombs, Jr. (Ed.) 印刷线路手册 (Printed Circuits Handbook) (1988, 第 3 版), 第 6.1-6.7 页, 这些文献于此引为参考。

由于经纱上浆过程在经纱上施涂了较厚的涂层, 因此该经纱与未经上浆的经纱相比变得较为刚硬而失去柔性。经纱上浆料往往会使得经纱保持在一起形成截面通常为圆形的紧密的束。虽然不希望限制本发明, 但这种纱结构(即紧密的束且横截面大致为圆形)被认为在随后的加工步骤(如预浸渍)时会妨碍聚合物树脂材料渗入经纱, 即便除去经纱上浆料也会有这种情况。

尽管经纱上浆对本发明没有不利影响, 但也不是优选的。因此在本发明一个优选实例中, 经纱在织造之前不进行上浆步骤, 因此主要不含经纱上浆料残留物。此处所用术语“主要不含”是指经纱含有少于 20 重量%, 更好是少于 5 重量%的经纱上浆料残留物。在本发明的一个更优选实例中, 经纱在织造之前不进行经纱上浆步骤, 且基本上不含经纱上浆料残留物。此处所用术语“基本上不含”是指经纱在其表面上含有少于 0.5 重量%, 更好是少于 0.1 重量%, 最好是 0 重量%的经纱上浆料残留物。然而, 若经纱在织造之前进行了二次涂覆操作的话, 在织造之前施涂到经纱表面上二次涂料的用量较好是小于上浆经纱重量的 0.7 重量%。

在本发明的另一个优选实例中, 织造过程中经纱的烧失量较好是低于 2.5 重量%, 更好是低于 1.5 重量%, 最好是低于 0.8 重量%。此外, 本发明织物的总烧失量较好是 0.1-1.6%, 更好是 0.4-1.3%, 再好是 0.6-1%。

在本发明的另一个非限制性实例中, 经纱优选是具有长横截面和高瓣开松度。本文所用术语“长横截面”指经纱具有大致扁平或椭圆状的横截面形状。如上所述, 瓣开松度高是指纱或纤维的各根纤维并非紧密地保持在一起, 而是在一根或多根单根纤维之间存在开放空间以助于基材渗入纤维束的特征。经过上浆的经纱(如上所述)通常具有圆形的横截面且瓣开松度低, 因此不能促进基材的渗入。尽管不想限制本发明, 但层合过程中树脂良好地渗入经纱束(即良好的树脂湿润)被认为能减少或消除按照本发明制得的层合物和电子元件承载物中湿气进入的通道, 从而改进它们的总体水解稳定性。这还有一个优点: 由上述层合物和电子元件承载物制得的印刷线路板可减少偏压下处于潮湿条件

时由于形成导电性阳极纤丝而容易发生电路短路的趋势。

用 F-指数试验测量辫开松度的程度。在 F-指数试验中,使待测纱经过一系列垂直排列的辊,并放置在水平放置的传感装置(该传感装置包含一发光面和一相对的光传感面)附近,以使纱的垂直轴大致平行对准发光面和光传感面。传感装置安装在大约为垂直排列的辊之间一半距离的垂直高度,该传感装置与纱的水平距离通过使辊朝向或远离传感装置移动来控制。当纱在辊上经过(通常以约 30 米/分钟的速率)时,根据纤维辫开松度的不同,纱的一部分或多部分会掩蔽从发光面发出的一部分光线,从而引起光传感面的响应。然后,对于给定长度的纱(通常约为 10 米)将掩蔽的数值制表,所得比值(即每单位长度的掩蔽数值)被认为是辫开松度的量度。

据认为,由常规经过经纱上浆的玻璃纤维纱织成的织物的紧密经纱结构和上述这些纱的低开放性,使得这些常规织物的透气性高于本发明优选织物的透气性,本发明优选织物较好是包括长经纱横截面和较高的经纱开放性。在本发明的另一个非限制性实例中,按照 ASTM D 737 标准试验方法测得的织物透气性不大于 10 标准立方英尺/(分钟·平方英尺)(约 0.05 标准立方米/(分钟·平方米)),更好是不大于 5 立方英尺/(分钟·平方英尺)(约 1.52 标准立方米/(分钟·平方米)),最好是不大于 3 立方英尺/(分钟·平方英尺)(约 0.91 标准立方米/(分钟·平方米))。在本发明另一个实例中,织物被织成 7628 式样的织物,按照 ASTM D 737 标准试验方法测得其透气性不大于 10 标准立方英尺/(分钟·平方英尺),更好是不大于 5 立方英尺/(分钟·平方英尺),最好是不大于 3 立方英尺/(分钟·平方英尺)。

虽然不想受到任何具体理论的束缚或限制,但可以假定具有伸长或扁平横截面的经纱还可有助于改进由掺入该经纱的织物制得的层合物的钻孔性能。更具体而言,由于具有长横截面经纱的织物中经纱和纬纱之间的交点上,其断面轮廓线位置低于掺入圆形横截面的经纱的常规织物,因此钻孔时钻头钻穿织物所接触的玻璃纤维较少,从而遭受的磨损也较少。如前所述,在本发明的一个实例中,优选是经纱和纬纱在成形时向其上施涂可与树脂相容的初始涂料组合物。施涂到经纱上的可与树脂相容的初始涂料组合物可以与施涂到纬纱上的可与树脂相容的初始涂料组合物相同或不同。本文所用相对于施涂到经纱上的可与树脂相容的初始涂料组合物而言的“与施涂到纬纱上的可与树脂相容的初始涂料组合物不同”是指施涂到经纱上的初始涂料组合物中至少一种组分的存在量不同于施涂到纬纱上的初始涂料组合物中该组分的存在量,或者施涂到经纱

上的初始涂料组合物中至少一种组分并不存在于施涂到纬纱上的初始涂料组合物中，或者施涂到纬纱上的初始涂料组合物中至少一种组分并不存在于施涂到经纱上的初始涂料组合物中。

- 在本发明另一个非限制性实例中，织物纱的玻璃纤维是 E-玻璃纤维，其密度低于 2.60 克/立方厘米。在另一个非限制性优选实例中，当 E-玻璃纤维织成 7628 式样的织物时，所得织物平行于经纱方向的拉伸强度大于经常规热清洁和整理的相同式样织物在经纱方向上的强度。在本发明的一个非限制性实例中，优选是可与树脂相容的初始涂料组合物主要不含“粘性”成膜材料，即初始涂料组合物包含以固体总量计较好是低于 10 重量%、更好是低于 5 重量%的“粘性”成膜材料。

- 在优选实例中，可与树脂相容的初始涂料组合物基本上不含“粘性”成膜材料，即初始涂料组合物包含以固体总量计较好是低于 1 重量%、更好是低于 0.5 重量%、最好是低于 0.1 重量%的粘性成膜材料。粘性成膜材料会对要施涂到上面的纱的织造性能产生不利影响，例如降低纬纱的喷气输送性，使经纱互相粘结。粘性成膜材料的一个非限制性具体例子是水溶性环氧树脂成膜材料。

- 现概要说明形成本发明用于电子元件承载物的织物的另一种方法，该方法包括以下步骤：(1)获得至少一根具有多根玻璃纤维的纬纱，至少一部分所述纬纱上涂覆有第一树脂相容涂层；(2)获得至少一根具有多根玻璃纤维的经纱，至少一部分所述经纱上涂覆有第二树脂相容涂层；(3)将烧失量小于 2.5 重量%的所述至少一种经纱和所述至少一种纬纱织成适用于增强电子元件承载物的织物。

- 现概要说明形成适用于电子元件承载物的层合物的方法。该方法包括的第一个步骤是获得由至少一种纬纱和至少一种经纱织成的织物，所述至少一种纬纱具有多根玻璃纤维，至少一部分所述纬纱上涂覆有第一树脂相容涂层，所述至少一种经纱具有多根玻璃纤维，至少一部分所述经纱上涂覆有第二树脂相容涂层，所述经纱在织造过程中的烧失量小于 2.5 重量%。在本发明的一个非限制性实例中，该织物优选是基本上不含经纱上浆料残留物。

- 如前所述，在通常的织物形成操作中，施涂到玻璃纤维和/或纱上的常规上浆组合物(即初始上浆组合物和经纱上浆组合物)不能与树脂相容，因此必须从织物上去除这些组合物后才能用聚合物树脂材料浸渍该织物。如上所述，通常在织造之后通过热清洁织物来完成。然而，热清洁会降低玻璃纤维的强度(从而降低由此制得的纱和织物的强度)，还会使玻璃致密(densify)。在织造之前施涂

到经纱和/或纬纱上的本发明可与树脂相容的涂料，由于无需在浸渍之前去除，因而也无需进行热清洁。因此，在本发明一个非限制性优选实例中，织物在浸渍之前不进行热处理和热降解。

- 此外在常规的织物形成过程中，在用热清洁去除上浆组合物之后，在浸渍之前还必须在织物上施涂整理上浆层，用来改进织物和聚合物树脂之间的相容性。而在本发明中，织造之前已向经纱和/或纬纱施涂可与树脂相容的组合物，因而也无需进行织物整理。因此，在本发明另一个优选实例中，织物较好是主要不含二次涂料和/或整理上浆料的残留物，即少于 15 重量%，更好是少于 10 重量%二次涂料和/或整理上浆料的残留物。在本发明的一个更好的实例中，织物基本上不含二次涂料和/或整理上浆料的残留物。此处所用“基本上不含”是指织物含有少于 1 重量%、更好是少于 0.5 重量%的二次涂料和/或整理上浆料的残留物。

现结合以下非限制性具体实施例来说明本发明。

15

#### 实施例 1

- 按如上所述的类似方式将表 1A 中所列用量的各组分混合形成本发明的含水成形上浆组合物(aqueous forming size composition)A-F。各组合物中包含低于 1 重量%的乙酸。将含水成形上浆组合物 A-F 涂覆在 E-玻璃纤维辫上。每种成形上浆组合物的固体含量为 2.5 重量%。用常规加捻装置以类似方法将每种涂覆的玻璃纤维辫捻成纱并卷绕在线轴上。样品 B<sub>vis</sub> 涂覆有含水成形上浆组合物 B，但在 190°F 真空干燥约 46 个小时。样品 A-F 的烧失量均低于 1 重量%。样品 C<sub>hi</sub> 和 D<sub>hi</sub> 的烧失量分别为 1.59 重量%和 1.66 重量%。

表 1A

组分	以固体总量计的组分重量百分含量					
	样品					
	A	B	C	D	E	F
RD-847 A <sup>97</sup>	28.6	29.1	31.58	50.71	0	0
DESMOPHEN 2000 <sup>98</sup>	43.7	39.1	0	0	0	0
EPI-REZ 3522-W-66 <sup>99</sup>	0	0	21.05	0	0	0
EPON 826 <sup>100</sup>	0	0	0	0	16.12	63.54
PVP-K30 <sup>101</sup>	0	9.7	15.79	15.21	1.31	5.18
A-187 <sup>102</sup>	2.3	2.3	8.42	8.11	3.17	12.51
A-174 <sup>103</sup>	4.7	4.8	0	0	0	0
A-1100 <sup>104</sup>	0	0	8.42	8.11	0	0
PLURONIC F-108 <sup>105</sup>	10.7	5.6	0	0	0	0
IGEPAL CA-630 <sup>106</sup>	0	0	4.74	6.39	1.63	6.44
VERSAMID 140 <sup>107</sup>	4.8	4.8	0	0	0	0
ALKAMULS EL-719 <sup>108</sup>	0	0	0	0	1.63	6.44
KESSCO PEG 600 <sup>109</sup>	0	0	0	0	0.79	3.11
MACOL NP-6 <sup>110</sup>	3.6	3.6	4.74	6.39	0	0
EMERY 6717 <sup>111</sup>	0	0	0	0	0.40	1.56
EMERY 6760 <sup>112</sup>	0	0	4.21	4.06	0	0
POLYOX WSR-301 <sup>113</sup>	0.6	0	0	0	0	0
POLARTHERM PT 160 <sup>114</sup>	1.0	1.0	0	0	74.78	1.00
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>115</sup>	0	0	1.05	1.01	0	0

<sup>97</sup> 购自 Borden Chemicals of Columbus, Ohio 的 RD-847A 聚酯树脂

<sup>98</sup> 购自 Bayer Corp. of Pittsburgh, Pennsylvania 的 DESMOPHEN 2000 聚己二酸

5 亚乙酯二醇(polyethylene adipate diol)

<sup>99</sup> 购自 Shell Chemical Co. of Houston, Texas 的 EPI-REZ® 3522-W-66

<sup>100</sup> 购自 Shell Chemical of Houston, Texas 的 EPON 826

<sup>101</sup> 购自 ISP Chemicals of Wayne, New Jersey 的 PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮

<sup>102</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙

10 基三甲氧基硅烷

<sup>103</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酸

- 氧丙基三甲氧基硅烷
- <sup>104</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-1100 氨基官能的有机硅烷偶联剂
- <sup>105</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚
- 5 氧丙烯-聚氧乙烯共聚物
- <sup>106</sup> 购自 GAF Corporation of Wayne, New Jersey 的 IGEPAL CA-630 乙氧基化辛基苯氧基乙醇
- <sup>107</sup> 购自 Cognis Corp. of Cincinnati, Ohio 的 VERSAMID 140 聚酰胺
- <sup>108</sup> 购自 Rhone-Poulenc 的 ALKAMULS EL-719 聚氧乙基化植物油
- 10 <sup>109</sup> 购自 Stepan Company of Chicago, Illinois 的 KESSCO PEG 600 聚乙二醇单月桂酸酯
- <sup>110</sup> 购自 BASF of Parsippany, New Jersey 的 MACOL NP-6 壬基苯酚表面活性剂
- <sup>111</sup> 购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的 EMERY® 6717 部分酰胺化的聚乙烯亚胺
- 15 <sup>112</sup> 购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的 EMERY® 6760 润滑剂
- <sup>113</sup> 购自 Union Carbide Corp. of Danbury, Connecticut 的 POLYOX WSR-301 聚环氧乙烷
- <sup>114</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉状颗粒
- 20 <sup>115</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 在水分散液中的氮化硼颗粒。]

- 还对比较例样品进行评定, 这些比较例是市售产品 631 和 633 D-450 淀粉-油涂覆的纱; 690 和 695 淀粉-油涂覆的纱和 1383 G-75 纱, 均购自 PPG Industries,
- 25 Inc.。此外, 还用下表 1B 中所列相同的含水成形组合物 X 涂覆三种比较例样品 X1、X2 和 X3, 并对它们进行测试。比较例样品 X1 的固体含量为 2.5 重量%。比较例样品 X2 的固体含量为 4.9 重量%, 在 25℃ 进行空气干燥大约 8 小时。比较例样品 X3 的固体含量为 4.6 重量%。

表 1B

组分	以固体总量计组分的重量百分含量
RD-847 A <sup>116</sup>	28.9
DESMOPHEN 2000 <sup>117</sup>	44.1
A-187 <sup>118</sup>	2.3
A-174 <sup>119</sup>	4.8
PLURONIC F-108 <sup>120</sup>	10.9
VERSAMID 140 <sup>121</sup>	4.8
MACOL NP-6 <sup>122</sup>	3.6
POLYOX WSR-301 <sup>123</sup>	0.6

<sup>116</sup> 购自 Borden Chemicals of Columbus, Ohio 的 RD-847A 聚酯树脂

<sup>117</sup> 购自 Bayer Corp. of Pittsburgh, Pennsylvania 的 DESMOPHEN 2000 聚己二酸亚乙酯二醇

5 <sup>118</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

<sup>119</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷

10 <sup>120</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚氧丙烯—聚氧乙烯共聚物

<sup>121</sup> 购自 Cognis Corp. of Cincinnati, Ohio 的 VERSAMID 140 聚酰胺

<sup>122</sup> 购自 BASF of Parsippany, New Jersey 的 MACOL NP-6 壬基苯酚表面活性剂

<sup>123</sup> 购自 Union Carbide Corp. of Danbury, Connecticut 的 POLYOX WSR-301 聚环氧乙烷]

15

评定样品 A-F 和比较样品纱的烧失量(LOI), 并用如上详述的“喷气输送阻力”试验方法评定其喷气适应性(空气阻力)。

20 将每根纱样品以 274 米(300 码)/分钟的速率送过一喷气喷嘴, 该喷嘴是购自 Sulzer Ruti of Spartanburg, North Carolina 型号为 044 455 001 的 Sulzer Ruti 针状空气喷嘴单元, 其内部喷气室的直径为 2 毫米, 喷嘴出口管的长度为 20 厘米, 其气压为 310 千帕(约 45 磅/英寸<sup>2</sup>)表压。在纱进入喷气喷嘴之前的位置上放置张力计与该纱接触。张力计用来测量当各根纱样品被拉入喷气喷嘴时由



喷气施加在每根纱样品上的克力(阻力)。这些测量值示于下表 1C。

表 1C

样品号	纱类型	LOI (%)	阻力 (克力)	喷气输送阻力 (克力/克质量)
A	G-75	0.35	68.5	103,474
B	G-75	0.30	84.9	128,248
B <sub>vac</sub>	G-75	0.35	95.0	143,587
C	D-450	0.52	37.33	278,582
D	D-450	0.40	47.1	351,493
E	G-75	0.35	79.3	119,789
F	G-75	0.35	83.2	125,680
比较例				
631*	D-450	1.6	21.45	160,075
633*	D-450	1.3	38.1	284,328
690*	G-75	1.0	108.23	163,489
695*	G-75	1.0	100.46	151,752
1383	G-75	0.75	14.47	21,858
X1	G-75	0.33	36.4	54,985
X2	G-75	0.75	19.0	28,701
X3	D-450	1.37	12.04	89,851
C <sub>hi</sub>	D-450	1.59	9.00	67,164
D <sub>hi</sub>	D-450	1.66	10.43	77,836

\* 用淀粉-油上浆配方涂覆

5

如上表 1C 所示, 每种涂覆有本发明与聚合物基材相容的上浆组合物的纱 A-F, 其喷气输送阻力值均大于 100,000。只有具有淀粉-油上浆层的市售纤维(通常与上述聚合物基材不相容)的喷气输送阻力值大于 100,000。样品纱 C<sub>hi</sub> 和 D<sub>hi</sub> 具有与聚合物基材相容的涂层, 但其喷气输送阻力值小于 100,000, 原因是 10 纱上的涂层含量高, 即烧失量大于 1.5%, 抑制了通过喷气作用分离纱的纤维或者形成纤维。

为了评定层合物强度, 分别由样品 695、样品 B 和样品 B<sub>vac</sub> G-75 纱(如上

所述)形成 7628 式样的织物(式样参数如上所述)。将每种织物样品 8 层与 EPON 1120-A80 环氧树脂(购自 Shell Chemical Company of Houston, Texas)、双氰胺、2-甲基咪唑和 DOWANOL PM 二醇醚(购自 The Dow Chemical Co. of Midland, Michigan)的 FR-4 树脂体系层合, 形成层合物。

- 5 对每种层合物按照 ASTM D-790 和 The Institute for Interconnecting and Packaging Electronics 试验方法手册(1994 年 12 月)(于此引为参考)的 IPC-TM-650 进行测量, 评定其弯曲强度(最大破坏应力), 所述层合物的金属包层按照 IPC-4101 的 3.8.2.4 章节进行蚀刻而完全除去。并且按照 ASTM D-2344 (其内容在此引为参考)使用 15.9 毫米(5/8 英寸)跨距和 1.27 毫米(0.05 英寸)/分钟的横梁
- 10 速度测量层间剪切强度(短梁剪切强度)。这些评定的结果示于下表 1D。

表 1D

样品	弯曲强度		弯曲模量		短梁剪切强度	
	帕	psi	帕	psi	帕	psi
B	$4.9 \times 10^8$	71534	$2.4 \times 10^{10}$	3465000	$2.6 \times 10^7$	3742
B <sub>vac</sub>	$5.0 \times 10^8$	72215	$2.4 \times 10^{10}$	3450600	$2.5 \times 10^7$	3647
695	$4.3 \times 10^8$	62959	$2.3 \times 10^{10}$	3360800	$2.3 \times 10^7$	3264

- 如表 1D 所示, 与由 695 淀粉-油涂覆的玻璃纤维纱制得的层合物样品相比,
- 15 按照本发明制得的层合物样品 B 和 B<sub>vac</sub>具有较高的弯曲强度和模量和类似的短梁剪切强度。

- 将样品 A 和 B 和比较例 1383 和 X1 以 274 米(300 码)/分钟的速率拉过一对常规张力测量装置, 同时向每种纱样品施加 30 克的张力来评定其摩擦力, 所述一对常规张力测量装置之间安装有一个直径约为 5 厘米(2 英寸)的固定铬柱,
- 20 用来使纱在张力测量装置之间离开直线路径位移 5 厘米。下表 1E 示出了摩擦力(以克计)的差别。摩擦力试验用来模拟纱在织造过程中所受的摩擦力。

- 还用磨损试验机评定样品 A 和 B 以及比较例 1383 和 X1 的断裂纤维。每种试样以 0.46 米(18 英寸)/分钟的速率在 5 分钟内拉过磨损试验机时, 在每种试样上施加 200 克的张力。每种试样和比较例均测定两次, 下表 1E 中示出的是断裂纤维数目的平均值。磨损试验机由两排平行的钢箔组成, 每排相隔 1 英寸。
- 25 每根试验纱样品从第一排钢箔的两个相邻钢箔之间穿过, 再从第二排钢箔的两个相邻钢箔之间穿过, 但在两排钢箔之间位移 1/2 英寸距离。钢箔在平行

于纱行进方向以 240 周/分钟的速率在 4 英寸长度的范围内来回移动。

表 1E

	试样			
	A	B	比较例 1383	比较例 X1
摩擦力 (克)	24.7	18.3	23.9	38.1
每码纱中的断裂纤维数目	2.0	1.0	3.8	1.0

- 5 如表 1E 所示, 与比较例相比, 涂覆有本发明含氮化硼的上浆组合物的样品 A 和 B 断裂纤维较少且摩擦力较低。

### 实施例 2

- 10 将表 2A 中所列用量的各组分混合, 用类似上述方法形成本发明的含水成形上浆组合物 G 和 H 和比较例 Y。每种组合物中包含以固体总量计低于 1 重量%的乙酸。

将实施例 1 中表 1A 的含水成形上浆组合物 E 和 F, 以及表 2A 中的 G、H 和比较例 Y 中的每一种涂覆到 G-75 E-玻璃纤维辫上。每种成形上浆组合物含有 6-25 重量%的固体。

15

表 2A

组分	以固体总量计各组分的重量百分含量		
	样品		
	G	H	比较例 Y
EPON 826 <sup>124</sup>	16.12	63.54	60.98
PVP K-30 <sup>125</sup>	1.31	5.18	4.97
ALKAMULS EL-719 <sup>126</sup>	1.63	6.44	6.18
IGEPAL CA-630 <sup>127</sup>	1.63	6.44	6.18
KESSCO PEG 600 <sup>128</sup>	0.79	3.11	2.98
A-187 <sup>129</sup>	3.17	12.51	12.00
EMERY 6717 <sup>130</sup>	0.40	1.56	1.50
PROTOLUBE HD <sup>131</sup>	0	0	4.61
POLARTHERM PT 160 <sup>132</sup>	0	0	0
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>133</sup>	74.78	1.00	0

- [<sup>124</sup> 购自 Shell Chemical of Houston, Texas 的 EPON 826  
<sup>125</sup> 购自 ISP Chemicals of Wayne, New Jersey 的 PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮  
<sup>126</sup> 购自 Rhone-Poulenc 的 ALKAMULS EL-719 聚氧乙基化植物油  
5 <sup>127</sup> 购自 GAF Corporation of Wayne, New Jersey 的 IGEPAL CA-630 乙氧基化辛基苯氧基乙醇  
<sup>128</sup> 购自 Stepan Company of Chicago, Illinois 的 KESSCO PEG 600 聚乙二醇单月桂酸酯  
<sup>129</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷  
10 <sup>130</sup> 购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的 EMERY® 6717 部分酰胺化的聚乙烯亚胺  
<sup>131</sup> 购自 Sybron Chemicals of Birmingham, New Jersey 的 PROTOLUBE HD 高密度聚乙烯乳液  
15 <sup>132</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉状颗粒  
<sup>133</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 在水分散液中的氮化硼颗粒。]

- 20 用常规加捻装置以类似方法将每种经涂覆的玻璃纤维辫捻成纱并卷绕在线轴上。样品 F 和 H 的纱的上浆层在加捻时脱落最少，而样品 E 和 G 的纱的上浆层在加捻时脱落最严重。

- 还用类似于实施例 1 的方法评定样品 E-H 和比较例 Y 样品纱的空气阻力，不同的是在表 2B 所示压力下测量两个线轴样品的空气阻力值。用购自 SDL  
25 International Inc. of England 的 Shirley84 041L 型的断裂纤维检测器测量每种纱以 200 米/分钟的速率行进时每 1200 米纱的断裂纤维数的平均值。对于每种纱，这些数值均代表对四个线轴进行测量的平均值。所报道的断裂纤维值是从整卷线轴上退卷下的一部分，从线轴上取下的 136 克(3/10 磅)和 272 克(6/10 磅)纱。

- 还对每种纱进行 Gate 张力试验，示于下表 2B。根据 Gate 张力方法测量的  
30 断裂纤维数如下确定：以 200 米/分钟的速率从线轴上退卷纱样品，使其穿过一系列 8 个平行的陶瓷针，将该纱样品送过上述 Shirley 断裂纤维检测器，以对断裂纤维数计数。

表 2B

		样品				
每米纱的断裂纤维数		E	F	G	H	比较例 Y
整个线轴		0.887	0.241	大于 10	0.065	0.192
136 克 (3/10 磅)		0.856	0.017	大于 10	0.013	0.320
272 克 (6/10 磅)		0.676	0.030	大于 10	0.101	0.192
GATE 张力 (每米的毛丝(hairs)数)						
Gate 2		-	0.039	-	0.0235	0.721
Gate 3		-	0.025	-	0.028	0.571
Gate 4		-	0.0125	-	0.068	0.4795
Gate 5		-	0.015	-	0.093	0.85
Gate 6		-	0.0265	-	0.118	0.993
Gate 7		-	0.0695	-	0.31	1.0835
Gate 8		-	0.117	-	0.557	1.81
空气阻力 (克)		-		-		
25 psi	线轴 1	-	10.420	-	10.860	11.610
	线轴 2	-	10.600	-	7.850	11.610
30 psi	线轴 1	-	11.690	-	12.500	13.680
	线轴 2	-	12.200	-	8.540	13.850
35 psi	线轴 1	-	13.490	-	14.030	15.880
	线轴 2	-	13.530	-	9.570	15.630
40 psi	线轴 1	-	14.740	-	14.110	17.560
	线轴 2	-	14.860	-	11.010	17.610
45 psi	线轴 1	-	16.180	-	16.390	19.830
	线轴 2	-	16.680	-	12.700	18.950
50 psi	线轴 1	-	17.510	-	19.280	22.410
	线轴 2	-	17.730	-	14.000	20.310
55 psi	线轴 1	-	19.570	-	23.350	29.350
	线轴 2	-	19.660	-	20.250	26.580

尽管表 2B 所示的试验结果表明,与比较例 Y 相比本发明的样品 E-H 通常

具有较高的耐磨性,但是这些结果被认为并非结论性的,因为比较例 Y 中的聚乙烯乳液组分(样品 E-H 不包含该组分)被认为能提高纱的耐磨性能。

### 实施例 3

- 5 将表 3A 中所列用量的各组分混合,形成本发明的含水成形上浆组合物 K-N。每种含水成形上浆组合物均按上述相同的方法制得。各组合物中包含以固体总量计少于 1 重量%的乙酸。

将每种表 3A 的含水成形上浆组合物涂覆在 2G-18 E-玻璃纤维辫上。每种成形上浆组合物含有 10 重量%的固体。

10

表 3A

组分	以固体总量计组分的重量百分含量				
	样品				
	K	L	M	N	比较例 Z
热塑性聚酯成膜聚合物 <sup>134</sup>	34.4	34.2	33.4	31.35	34.5
热塑性聚酯成膜聚合物 <sup>135</sup>	51.5	51.2	50.18	46.9	51.7
聚氧化烯多元醇共聚物	0.3	0.3	0.3	0.3	0.33
环氧化聚酯润滑剂	7.2	7.1	7.0	6.55	7.22
γ-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	2.7	2.7	2.7	2.5	2.76
γ-脲基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	3.3	3.3	3.2	3.0	3.34
氨基官能的有机硅烷偶联剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.14
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>136</sup>	0.1	1.0	2.9	9.1	0
烧失量 (%)	1.11	1.14	1.05	1.08	1.17

[<sup>134</sup> 热塑性聚酯基聚氨酯含水乳液,具有 65%固体、阴离子颗粒电荷,粒度约为 2 微米, pH 值为 7.5, 25℃时的粘度为 400 厘泊(Brookfield LVF)]

- 15 [<sup>135</sup> 热塑性聚酯基聚氨酯含水分散液,具有 62%的固体含量, pH 值约为 10, 平均粒度约为 0.8-2.5 微米]

[<sup>136</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 在水分散液中的氮化硼颗粒。]

将每种上述经涂覆玻璃纤维样品的复合样品和比较例 Z 在 7 MPa (975 psi)

的压力下于 270°C 挤出成型 48 秒, 得到 254×254×3.175 毫米 (10×10×0.125 英寸)板。评定每种样品的以下性能: 根据 ASTM 方法 D-638M 测量拉伸强度、拉伸伸长率和拉伸模量; 根据 ASTM 方法 D-790 测量弯曲强度和弯曲模量; 根据 ASTM 方法 D-256 在下述玻璃含量测量有缺口和无缺口的悬臂梁式冲击强度。

表 3B 表示在用常规尼龙 6,6-基体树脂形成的复合物上进行试验的结果。

表 3B

	单位	样品				
		K	L	M	N	比较例 Z
拉伸强度	kpsi	27.1	27.6	27.3	27.4	26.2
	MPa	186.9	190.34	188.27	188.96	180.68
拉伸伸长率	%	3.32	3.37	3.36	3.42	3.32
拉伸模量	mpsi	1.48	1.55	1.47	1.44	1.51
	GPa	10.2	10.7	10.1	9.9	10.4
弯曲强度	kpsi	44.6	46.3	45.7	45.5	44.0
	MPa	307.6	319.3	315.2	313.8	303.4
弯曲模量	mpsi	1.52	1.56	1.54	1.54	1.5
	GPa	10.5	10.7	10.6	10.6	10.6
有缺口 IZOD 冲击	ft lb <sub>f</sub> /in	1.86	2.24	1.94	1.63	1.16
	kJ/m <sup>2</sup>	7.89	9.50	8.23	6.91	4.92
无缺口 IZOD 冲击	ft lb <sub>f</sub> /in	21.8	22.9	21.1	20.5	22.0
	kJ/m <sup>2</sup>	92.43	97.10	89.46	86.92	93.28
玻璃含量	%	32.9	32.6	32.4	32.3	32.4

10 如表 3B 所示, 用本发明氮化硼颗粒涂覆的玻璃纤维辫(样品 K-N)在增强尼龙 6,6 方面与具有相同组分但不含氮化硼的比较例相比, 具有改进的拉伸强度和有缺口悬臂梁式冲击强度, 和类似的拉伸伸长率和拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量以及无缺口的悬臂梁式冲击性能。在相同条件下用尼龙 6 树脂进行评定时, 观察不到拉伸强度和有缺口悬臂梁式冲击强度的改进。

15

## 实施例 4

将表 4A 中所列用量的各组分混合，形成本发明的含水成形上浆组合物 P-S。每种含水成形上浆组合物均按上述相同的方法制得。各组合物中包含以固体总量计少于 1 重量%的乙酸。

- 5 将每种表 4A 的含水成形上浆组合物涂覆在 G-31 E-玻璃纤维辨上。每种成形上浆组合物含有 10 重量%的固体。

表 4A

组分	以固体总量计组分的重量百分含量			
	样品			
	P	Q	R	S
热塑性聚氨酯成膜聚合物 <sup>137</sup>	23	28.75	28.75	23
热塑性聚氨酯成膜聚合物 <sup>138</sup>	34.45	43.1	43.1	34.45
聚氧化烯多醇共聚物	0.22	0.27	0.27	0.22
环氧化聚酯润滑剂	4.8	6.0	6.0	4.8
γ-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	1.84	2.3	2.3	1.84
γ-脲基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	2.22	2.78	2.78	2.22
氨基官能的有机硅烷偶联剂	0.1	0.12	0.12	0.1
POLARTHERM PT 160 <sup>139</sup>	33.3	16.7	0	0
VANTALC 2003 <sup>140</sup>	0	0	16.7	33.3
烧失量 (%)	0.52	0.81	0.80	0.64

- 10 [137] 热塑性聚酯基聚氨酯含水乳液，具有 65%固体、阴离子颗粒电荷，粒度约为 2 微米，pH 值为 7.5，25℃时的粘度为 400 厘泊(Brookfield LVF)

[138] 热塑性聚酯基聚氨酯含水分散液，具有 62%的固体含量，pH 值约为 10，平均粒度约为 0.8-2.5 微米

[139] 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉状颗粒

- 15 [140] 购自 R.T. Vanderbilt Company, Inc. of Norwalk, Connecticut 的 VANTALC 2003 滑石粉末颗粒]

将每种上述经涂覆玻璃纤维样品的复合样品和表 3A 的比较例 Z 在上述实



施例 3 的条件下挤出成型,得到  $400 \times 400 \times 2.5$  毫米 ( $16 \times 160 \times 0.100$  英寸)板。按以上实施例 3 所述在下述玻璃含量时测定每种样品的以下性能:拉伸强度、拉伸伸长率、拉伸模量、有缺口和无缺口的悬臂梁式冲击强度。

- 用 D25-PC2A 型的 Hunter 色度计对厚度为 3.175 毫米( $1/8$  英寸)和直径为 5 76.2 毫米(3 英寸)的复合物进行颜色试验。为了评定材料处理特性,在短切玻璃纤维样品上进行漏斗状流动试验。该漏斗长 18 英寸,顶部开口直径为 17 英寸,底部开口直径为 2 英寸。振动该漏斗,记录 20 磅样品材料流过该漏斗所需的时间。PD-104 试验用来评定短切玻璃纤维样品的抗成丝化(filamentation)的性能。将 60 克样品、140 克磨料(磨碎的胡桃壳颗粒 No. 6/10,购自 Hammon Products 10 Company)和常规泡沫型抗静电干燥剂片装入 4 升不锈钢烧杯中,用 5400E3 型 Red Devil 涂料振动机振动 6 分钟。用第 5 号和第 6 号美国标准试验筛对经振动的材料过筛。将筛上收集的毛丝材料的重量百分数作为初始样品的百分数报道如下。

- 表 4B 示出了使用尼龙 6,6 作为基体树脂,在样品 P-S 和比较例 Z 形成的 15 复合物上进行试验的结果。

表 4B

	单位	样品				
		P	Q	R	S	比较例 Z
拉伸强度	kpsi	29.5	28.6	28.7	27.7	29.6
	MPa	203.5	197.2	197.9	191.0	204.1
拉伸伸长率	%	3.03	3.05	2.98	2.97	3.01
拉伸模量	kpsi	1866	1779	1720	1741	1748
	GPa	12.86	12.26	11.86	12.0	12.05
有缺口 IZOD 冲击	ft lb <sub>f</sub> /in	2.10	1.96	1.94	1.78	2.26
	kJ/m <sup>2</sup>	8.90	8.31	8.23	7.55	9.58
无缺口 IZOD 冲击	ft lb <sub>f</sub> /in	24.9	23.4	22.8	22.2	26.4
	kJ/m <sup>2</sup>	105.58	99.22	96.67	94.13	111.94
实际烧失量	%	0.81	0.52	0.80	0.64	1.17
PD 104	%	1.3	0.7	0.1	1.4	0.1
漏斗状流动	秒	13.8	15.2	15.4	23.5	13.0
白度指数		-15.1	-12.0	-17.6	-18.5	-18.2
黄度指数		40.0	37.5	42.5	43.4	43.6
玻璃含量	%	33.30	33	32.90	31.70	33.80

如表 4B 所示,用本发明氮化硼颗粒(样品 P-S)涂覆的玻璃纤维辫在增强尼龙 6,6 方面与具有相同组分但不含氮化硼的比较例 Z 相比,具有改进的白度和黄度,和类似的拉伸强度、拉伸伸长率和拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量以及有缺口和无缺口的悬臂梁式冲击性能。

#### 实施例 5

将表 5 中所列用量的各组分混合,形成本发明的含水成形上浆组合物 T 和 U。每种含水成形上浆组合物均按上述相同的方法制得。各组合物中包含以固体总量计少于约 1 重量%的乙酸。表 5A 示出了使用尼龙 6,6 作为基体树脂,在样品 T、U 和比较例 Z(如实施例 3 的表 3A 中所述和下文复述)形成的复合物上进行的白度和黄度试验的结果。用 D25-PC2A 型的 Hunter 色度计对厚度为 3.175 毫米(1/8 英寸)和直径为 76.2 毫米(3 英寸)的复合物进行颜色试验。

表 5

组分	以固体总量计组分的重量百分含量		
	样品		
	T	U	比较例 Z
热塑性聚酯成膜聚合物 <sup>141</sup>	31.35	28.75	34.5
热塑性聚酯成膜聚合物 <sup>142</sup>	46.9	43.1	51.7
聚氧化烯多醇共聚物	0.3	0.27	0.3
环氧化聚酯润滑剂	6.55	6.0	7.22
γ-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	2.5	2.3	2.76
γ-胍基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	3.0	2.78	3.34
氨基官能的有机硅烷偶联剂	0.1	0.12	0.14
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>143</sup>	9.1	16.7	0
白度指数	-16.3	-15.0	-20.7
黄度指数	39.3	38.1	42.7

<sup>141</sup> 热塑性聚酯基聚氨酯含水乳液，具有 65%固体、阴离子颗粒电荷，粒度约为 2 微米，pH 值为 7.5，25℃时的粘度为 400 厘泊(Brookfield LVF)

<sup>142</sup> 热塑性聚酯基聚氨酯含水分散液，具有 62%的固体含量，pH 值约为 10，平均粒度约为 0.8-2.5 微米

<sup>143</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 在水分散液中的氮化硼颗粒。]

从表 5 可见，涂覆有本发明含氮化硼颗粒的上浆组合物的样品 T 和 U 与具有相同配方但不含氮化硼的比较例 Z 相比，在尼龙 6,6 中具有较低的白度指数。

### 实施例 6

将 5 层 ADFLO-C™ 针刺短切玻璃纤维垫(购自 PPG Industries, Inc.)堆叠形成表面重量为 4614 克/平方米(约 15 盎司/平方英尺)的垫子。每个样品的厚度为 25 毫米(约 1 英寸)。将四个 8 英寸见方的该垫子样品加热至 649℃(约 1200°F)，从样品上基本上除去所有的上浆组分。

将两块未经涂覆的样品用作比较样品(“比较样品”)。将另两块样品(“样品 X”)浸渍在含水涂料组合物浴中并使其饱和，所述涂料组合物由 1150 毫升 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC (在含水分散液中的 25 重量

%氮化硼颗粒)和 150 毫升 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的 5 重量%水溶液组成。含水涂料组合物的固体总量为 18.5 重量%。施涂到每块垫子样品上的氮化硼颗粒量为 120 克。在空气中于 25℃干燥涂覆垫子样品过夜,并在 150℃的烘箱中加热 3 小时。

- 5 根据 ASTM 方法 C-177(于此引为参考)测定每组样品在空气中于 300K 温度(约 70°F)的热导率和热阻。每个样品热导率和热阻的值列于下表 6。

表 6

	样品	
	X	比较例
厚度 (英寸)	1.09	1.0
(厘米)	2.77	2.54
温度 (°F)	75.62	74.14
(°C)	24.23	23.41
热导率		
Btu 英寸/小时·平方英尺·°F	0.373	0.282
瓦特/(米·K)	0.054	0.041
热阻		
小时·平方英尺·°F/BTU	2.92	3.55
米 <sup>2</sup> ·K/瓦特	0.515	0.626

- 10 参见表 6, 本发明用氮化硼颗粒涂覆的试验样品于 300K 温度时的热导率大于不涂覆氮化硼颗粒的比较例的热导率。

### 实施例 7

- 用涂覆有实施例 2 上浆组合物 G 的 G-75 纱样品和购自 PPG Industries, Inc. 的 1062 玻璃纤维纱制备长丝缠绕圆筒复合物。该圆筒状复合物的制法是: 从 15 纱源抽出 8 个纱头, 用下述基体材料涂覆该纱, 用常规长丝缠绕仪将长丝缠绕成圆筒状。每个圆筒高 12.7 厘米(5 英寸), 内径为 14.6 厘米(5.75 英寸)、壁厚为 0.635 厘米(0.25 英寸)。

- 基体材料是 100 份 EPON 880 环氧树脂(购自 Shell Chemical)、80 份 AC-220J 20 甲基四氢化邻苯二甲酸酐(购自 Anhydrides and Chemicals, Inc. of Newark, New

Jersey)和1份 ARALDITE® DY062 苄基二甲胺促进剂(购自 Ciba-Geigy)的混合物。将该长丝卷绕圆筒于 100℃ 固化 2 小时,然后再于 150℃ 固化 3 小时。

- 在空气中如下测量每个试验样品的径向热扩散率(热导率/(热容量×密度)):将样品圆筒壁的一面暴露于 6.4 kJ 闪光灯下,用 CCD 阵列红外照相机以高达 2000 帧/秒的速率检测壁相对面上的温度变化。再沿纱长度方向(环向)和沿圆筒的长度或高度方向(轴向)测量热扩散率。试验结果示于下表 7。

表 7

	热扩散率 (mm <sup>2</sup> /sec)		
	径向	轴向	环向
样品	0.37	0.33	0.49
比较例	0.38	0.38	0.57

- 10 参见表 7, 试验样品(涂覆有少量氮化硼)的热扩散率低于不涂覆氮化硼的比较例的热扩散率。长丝缠绕圆筒内的空气孔隙和测试样品面积较小可能是影响这些结果的因素。

### 实施例 8

- 15 测定层合物样品在层合物 z 方向(即沿层合物厚度的方向)上的热膨胀系数("Z-CTE"), 每个层合物样品含有 8 层 7628 式样的由 B<sub>vac</sub> 经涂覆纱(实施例 1 中所述)样品和 695 淀粉-油涂覆纱(实施例 1 中所述)样品(对照例)制得的织物。用以上实施例 1 所述的 FR-4 环氧树脂制备层合物, 并按照 IPC 试验方法 2.4.41 (其内容于此引为参考)包铜。根据 IPC 试验方法 2.4.41 于 288℃ 评定每个层合物样品在 z 方向上的热膨胀系数。测定结果示于下表 8。
- 20

表 8

样品	Z-CTE ((%)
样品 B <sub>vac</sub> 1	4.10
样品 B <sub>vac</sub> 1 (再次测试)	4.41
样品 B <sub>vac</sub> 2	4.06
样品 B <sub>vac</sub> 2 (再次测试)	4.28
样品 B <sub>vac</sub> 3	4.17
样品 B <sub>vac</sub> 3 (再次测试)	4.26
对照例 1	5.0
对照例 2	5.4

如表 8 所示, 本发明层合物样品 A1-A3 在层合物 z 方向上的热膨胀系数低于用 695 淀粉-油涂覆纱制得的对照例 1 和 2 的该系数。

5

#### 实施例 9

混合表 9A 中所示用量的各组分, 形成本发明的含水初始上浆组合物 AA、BB 和 CC。按类似于上述的方法制得每种含水初始上浆组合物。每种组合物中包含以固体总量计少于 1 重量%的乙酸。将表 9A 中的每种含水上浆组合物涂覆在形成 G-75 E-玻璃纤维辫的纤维上。

10

干燥每种经涂覆玻璃纤维辫, 加捻成纱, 用常规加捻装置以类似方法卷绕在线轴上。涂覆有上浆组合物的纱的上浆层在加捻过程中脱落最小。

表 9A

	以固体总量计的组分的重量百分含量		
	样品		
组分	AA	BB	CC
PVP K-30 <sup>144</sup>	14.7	14.7	13.4
STEPANTEX 653 <sup>145</sup>	30.0	29.9	27.3
A-187 <sup>146</sup>	1.8	1.8	1.6
A-174 <sup>147</sup>	3.7	3.7	3.3
EMERY 6717 <sup>148</sup>	2.4	2.4	2.2
MACOL OP-10 <sup>149</sup>	1.6	1.6	1.5
TMAZ-81 <sup>150</sup>	3.3	3.3	3.0
MAZU DF-136 <sup>151</sup>	0.2	0.2	0.2
ROPAQUE HP-1055 <sup>152</sup>	0	42.4	0
ROPAQUE OP-96 <sup>153</sup>	42.3	0	38.6
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>154</sup>	0	0	6.3
POLARTHERM PT 160 <sup>155</sup>	0	0	2.6

[<sup>144</sup> 购自 ISP Chemicals of Wayne, New Jersey 的 PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮

<sup>145</sup> 购自 Stepan Company of Maywood, New Jersey 的 STEPANTEX 653

- 5 <sup>146</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

<sup>147</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷

- 10 <sup>148</sup> 购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的 EMERY® 6717 部分酰胺化的聚乙烯亚胺

<sup>149</sup> MACOL OP-10 乙氧基化烷基苯酚：该材料类似于 MACOL OP-10 SP，不同的是 OP-10 SP 接受后处理以除去催化剂；MACOL OP-10 不再能从市场上购得

<sup>150</sup> 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 TMAZ-81 山梨醇酯的环氧乙烷衍生物

- 15 <sup>151</sup> 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 MAZU DF-136 防沫剂

<sup>152</sup> 购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania 的 ROPAQUE®

- HP-1055, 1.0 微米的颗粒分散液
- <sup>153</sup> 购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania 的 ROPAQUE® OP-96, 0.55 微米的颗粒分散液
- <sup>154</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON
- 5 NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 氮化硼分散液
- <sup>155</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末。]

- 用 Sulzer Ruti 5200 型喷气织机将涂覆有每种上浆组合物(AA、BB 和 CC)的纱用作纬纱织造 7628 式样的织物。经纱是加捻的 G-75 E-玻璃纤维辫(其中的纤维涂覆有一种不同的与树脂相容的上浆组合物[<sup>156</sup> 经纱是 PPG Industries, Inc. 出售的纤维玻璃纱产品, 标号为 G-75 涂覆有 PPG Industries, Inc. 的 1383 粘合剂的玻璃纤维纱])。随后用 T<sub>g</sub> 为 140°C 的 FR-4 环氧树脂(Nelco International Corporation of Anaheim, California 的标号为 4000-2 的树脂)预浸渍该织物。在预浸渍之前不从织物上除去上浆组合物。层合物的制法如下: 将 8 层经过预浸渍的材料层叠在两层 1 盎司的铜之间, 将其于 355°F (约 179°C)在 300 磅/平方英寸(约 2.1 兆帕)的压力下层合在一起 150 分钟(整个周期时间)。层合物的厚度(铜不计入)为 0.043 英寸(约 0.11 厘米)至 0.050 英寸(约 0.13 厘米)。
- 15

- 这些层合物(根据制得它们的纤维辫标记为 AA、BB 和 CC)形成之后, 按下表 9B 中所述进行试验。在试验过程中, 层合物 BB 与由涂覆有上浆组合物样品 AA 的玻璃纤维纱制得的第一层合物(下文称其为层合物样品 AA1)同时进行试验。稍后, 层合物 CC 与用涂覆有上浆组合物样品 CC 的玻璃纤维纱制得的第二层合物(下文称其为层合物样品 AA2)同时进行测试。
- 20



表 9B

试验	单位	层合物样品			
		AA1*	BB	AA2**	CC**
平均厚度	英寸	0.048	0.048	0.053-0.055	0.053-0.055
焊剂漂浮	秒	409	386	235	253
焊剂浸渍	秒	320	203	243	242
弯曲强度 经纱方向 <sup>157</sup>	kpsi	99	102	91	90
弯曲强度 纬纱方向 <sup>158</sup>	kpsi	86	81	73	72

\*基于 2 个样品

\*\* 基于 3 个样品

[<sup>157</sup> 按 IPC-TM-650 “(室温时)层合物的弯曲强度”，12/94，修订版 B

5 <sup>158</sup> 同上]

如下进行焊剂漂浮试验：使 4 英寸×4 英寸(10.16 厘米×10.16 厘米)见方的包铜层合物漂浮在 550°F(约 288°C)的低共熔铅-锡焊剂浴中直至观察到起泡或脱层。然后，记录第一次起泡或脱层的时间，单位是秒。

- 10 焊剂浸渍试验如下进行：切割一层合物样品，从该样品上蚀刻除去铜，抛光样品的切割边缘，将该样品放入 250°F(约 121°C)和 15 磅/平方英寸(约 0.1 兆帕)的加压蒸煮器中 60 分钟。该试验即下表中所称的压力蒸煮器试验。在 60 分钟之后，从压力蒸煮器中取出样品，轻拍干燥，然后浸渍在 550°F(约 288°C)的低共熔铅-锡焊剂浴中直至观察到起泡或脱层。然后，记录第一次起泡或脱层的时间，单位是秒。
- 15

根据所述的 IPC 标准进行弯曲试验。

分别用涂覆有上浆组合物 AA、BB 和 CC 的纤维辫制得的层合物 AA、BB 和 CC，具有用作印刷线路板用电子元件承载物的合格性能(表 9B 所示)。

还对样品 AA、BB 和 CC 进行以下试验，结果示于表 9C。

表 9C

试验	单位	样品		
		AA	BB	CC
用 DSC 测得的 Tg 0/30/60 min	℃	141/140/139	140/141/141	138/140/139
加压蒸煮器	吸湿率%	0.37	0.37	0.38
耐水性 <sup>159</sup>	增重%	0.12	0.09	0.09
DMF 耐受性	增重%	0.35	0.27	0.29
MeCl <sub>2</sub> 耐受性 <sup>160</sup>	增重%	0.77	0.82	0.68
铜剥离强度 <sup>161</sup> (经纱/纬纱)	磅	11.8/11.0	12.1/11.1	11.2/11.4
层间粘合强度 <sup>162</sup>	磅/英寸	12.8	14.2	15.4

[<sup>159</sup> 按照 IPC-TM-650, No. 2.6.2.1, "Water Absorption, Metal Clad Plastic Laminates", 5/86, 修订版 A

<sup>160</sup> 按照 IPC-TM-650, No. 2.3.4.3, "Chemical Resistance of Core Materials to  
5 Methylene Chloride", 5/86

<sup>161</sup> 按照 IPC-TM-650, No. 2.4.8, "Peel Strength: As Received, After Thermal Stress, After Process Chemicals", 1/86, 修订版 B

<sup>162</sup> 按照 IPC-TM-650, No. 2.4.40, "Inner Layer Bond Strength of Multilayer Printed Circuit Boards", 10/87]

10

### 实施例 10

混合表 10 中所示用量的各组分, 形成本发明的含水上浆组合物样品 DD、EE 和 FF。每种组合物中包含以固体总量计少于 0.5 重量%的乙酸。

表 10

组分	以固体总量计的组分的重量百分含量		
	样品		
	DD	EE	FF
PVP K-30 <sup>163</sup>	12.3	11.7	12.3
STEPANTEX 653 <sup>164</sup>	25.0	23.9	25.0
TMAZ 81 <sup>165</sup>	3.5	3.9	2.7
MACOL OP-10 <sup>166</sup>	1.8	2.0	1.4
POLARTHERM PT 160 <sup>167</sup>	2.4	2.3	2.4
EMERY 6717 <sup>168</sup>	2.0	2.0	2.0
A-174 <sup>169</sup>	3.1	2.9	3.1
A-187 <sup>170</sup>	1.5	1.4	1.5
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>171</sup>	5.7	5.5	5.6
MAZU DF-136 <sup>172</sup>	0.2	0.2	0.2
ROPAQUE OP-96 <sup>173</sup>	35.2	33.7	35.3
FLEXOL LOE <sup>174</sup>	7.3	10.5	0
FLEXOL EPO <sup>175</sup>	0	0	7.3
固体重量百分含量	3.4	3.5	3.4
LOI	0.42	0.39	0.30

<sup>163</sup> 购自 ISP Chemicals of Wayne, New Jersey 的 PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮

<sup>164</sup> 购自 Stepan Company of Chicago, Illinois 的 STEPANTEX 653 鲸蜡醇十六酸

5 酯

<sup>165</sup> 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 TMAZ-81 山梨醇酯的环氧乙烷衍生物

<sup>166</sup> MACOL OP-10 乙氧基化烷基苯酚：该材料类似于 MACOL OP-10 SP，不同的是 OP-10 SP 接受后处理以除去催化剂；MACOL OP-10 不再能从市场上购得

10 <sup>167</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末颗粒

<sup>168</sup> 购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的 EMERY® 6717 部分酰胺化的

- 聚乙烯亚胺
- <sup>169</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷
- <sup>170</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷
- 5 基三甲氧基硅烷
- <sup>171</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 氮化硼分散液, 它是约 25 重量%氮化硼颗粒在水中的分散液
- <sup>172</sup> 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 MAZU DF-136 防沫剂
- 10 <sup>173</sup> 购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania 的 ROPAQUE® OP-96, 0.55 微米的颗粒分散液
- <sup>174</sup> 购自 Union Carbide Corp. of Danbury, Connecticut 的 FLEXOL LOE 环氧化亚麻子油
- <sup>175</sup> 购自 Union Carbide Corp. of Danbury, Connecticut 的 FLEXOL EPO 环氧化大豆油]
- 15 豆油]

用表 10 中的每种含水上浆组合物涂覆用来形成 G-75 E-玻璃纤维辫的玻璃纤维。干燥每种经涂覆玻璃纤维辫, 加捻成纱, 用常规加捻装置以类似方法卷绕在线轴上。

- 20 将经样品 DD 涂覆的纱与涂覆有类似于样品 DD 但不含环氧化亚麻子油的上浆组合物(下文称为“比较例 1”)的纱相比较, 来测定样品 DD 的纱。该比较包括对喷气织机上织造的 7628 式样织物外观的肉眼观察。该织造织物使用样品 DD 作为纬纱, 加捻的 G-75 E-玻璃纤维辫(其中的纤维涂覆有一种不同的与树脂相容的上浆组合物[<sup>176</sup> 经纱是 PPG Industries, Inc. 出售的纤维玻璃纱产品,
- 25 标号为 G-75 涂覆有 PPG Industries, Inc. 的 1383 粘合剂的玻璃纤维纱])作为经纱。观察到, 由涂覆有样品 DD 的纱织造而成的织物与用涂有比较例 1 的纱织成的织物相比, 其织物上松散的绒毛少, 织机(尤其是储布器)的接触位置上收集到的绒毛少。由于在织机上出现大量的初始绒毛, 所以掺入涂有样品 EE 或 FF 的纤维的纱没有织成织物。据认为这种情况是它们的 LOI 值低于防止形成过量绒毛所需的 LOI 值而造成的。本发明预计, 在织造过程中要减少绒毛, 上述上浆组合物的 LOI 值须至少为 0.40。
- 30

### 实施例 11

测定样品 AA、BB 和 CC 以及比较例 2 的纱(涂覆有淀粉/油上浆组合物的纱) [177 该纱是 PPG Industries, Inc. 出售的纤维玻璃纱, 标号为 G-75 涂覆有 PPG Industries, Inc. 的 695 淀粉/油粘合剂的玻璃纤维纱] 的几种物理性能, 如烧失量 (LOI)、喷气适用性(空气阻力)和摩擦力。结果示于表 11。

表 11 中列出了每种样品的烧失量(成形上浆组合物的固体重量百分含量除以玻璃和经干燥的成形上浆组合物的总重量)。

如下测定每种纱的空气阻力或张力: 将纱以 274 米(300 码)/分钟的受送料速率送过检测线张力计(checkline tension meter) (它向纱施加张力)和 Ruti 直径为 2 毫米、空气压力为 138 kPa (20 磅/平方英寸)的空气喷嘴。

将样品和比较例 2 以 274 米(300 码)/分钟的速率拉过一对常规张力测量装置, 同时向每种纱样品施加 20 克的张力来评定其摩擦力, 所述一对常规张力测量装置之间安装有一个直径约为 5 厘米(2 英寸)的固定铭柱, 用来使纱在张力测量装置之间离开直线路径位移 5 厘米。下表 11 示出了张力(克)的差别。摩擦力试验用来模拟纱在织造操作中所受的摩擦力。

试验过程中, 样品 BB 和比较例 2 与第一批涂有上浆组合物样品 AA 的玻璃纤维纱(下文称为样品 AA3)同时进行试验, 样品 CC 与第二批涂有上浆组合物样品 AA 的玻璃纤维纱(下文称为样品 AA4)同时进行试验。样品 AA3、AA4 和 BB 含有 2.8 重量%的固体。样品 CC 含有 3.1 重量%的固体。比较例 2 含有 5.9 重量%的固体。

表 11

	样品				
	AA3	BB	2	AA4	CC
LOI (重量%)	0.42	0.49	1.11	0.38	0.37
空气阻力 (克)	56.2	51.2	52.9	58.8	53.2
摩擦力 (克)	53.6	61.5	95.1	48.8	68.9

从表 11 可见, 上浆样品 AA、BB 和 CC 的空气阻力与比较例 2 (淀粉/油粘合剂)差不多。此外, 样品 AA、BB 和 CC 中的较低摩擦力表明, 这些纱较比较

例 2 的纱在织造过程中更容易从织机储布器中取出。

### 实施例 12

按以上实施例 11 中类似方法测定样品 AA、BB 和 CC 以及比较例 2 的纱  
5 的空气阻力,不同的是在表 12 所示压力下测量线轴样品的空气阻力值。

用购自 SDL International Inc. of England 的 Shirley 84 041L 型的断裂纤维监  
测器测量每 1200 米的各种纱以 200 米/分钟的速率行进时断裂纤维数的平均值  
(即表 12 中所示的试验 1)。所报道的是从满卷线轴上取下的一部分,在同一线  
轴上退卷 227 克(0.5 磅)纱后和退卷 4540 克(10 磅)纱后的断裂纤维数。提高张  
10 力和磨损水平进一步评定每种纱的断裂纤维数(表 12 中所示的试验 2)。在试验  
2 中,以 200 米/分钟的速率从线轴上退卷纱样品,使其以螺旋形穿过位于均匀  
张力控制器(有时被称为 gate 张力装置)上的一系列 8 根陶瓷针,将该纱样品送  
过上述 Shirley 断裂纤维检测器,以对断裂纤维数计数。使用不同的刻度盘设定  
来变化张力装置上针之间的间距,提供各种水平的纱张力。该具体试验使用了  
15 购自 Steel Heddle Co. of South Carolina 的 UTC-2003 型张力装置。断裂纤维以  
每米纱的断裂纤维数来报道。

下表 12 示出了样品 AA、BB 和 CC 以及比较例 2 的这些试验的结果。与  
以上实施例 11 中所述相同,样品 BB 和比较例 2 与第一批涂有上浆组合物样品  
AA 的玻璃纤维纱(下文称为样品 AA5)同时进行试验,稍后样品 CC 与第二批涂  
20 有上浆组合物样品 AA 的玻璃纤维纱(下文称为样品 AA6)同时进行试验。

表 12

	样品				
	AA5	BB	2	AA6	CC
空气阻力 (克)					
15 psi	46.10	42.50	42.23	47.47	42.33
20 psi	56.20	51.20	52.94	58.84	53.18
25 psi	67.33	60.30	64.13	69.45	67.66
30 psi	77.34	70.84	75.74	75.29	77.63
35 psi	89.42	89.96	85.96	83.70	82.74
40 psi	104.97	101.21	98.48	87.23	92.18
45 psi	113.41	107.74	110.34	99.91	102.91
试验 1					
整个线轴	0.170	0.882	0.032	1.735	0.066
227 克 (0.5 磅)	0.160	0.648	0.041	0.904	0.075
4540 克 (10 磅)	0.098	1.348	0.008	0.518	0.022
试验 2					
设定 2	0.683	5.017	0.119	0.372	0.011
设定 3	0.753	4.772	0.083	0.450	0.017
设定 4	0.713	3.753	0.147	0.367	0.017
设定 5	1.267	4.025	0.150	0.811	0.061
设定 6	1.608	8.383	0.322	0.286	0.044
设定 7	4.128	6.517	0.611	0.403	0.058
设定 8	4.472	14.800	0.978	0.406	0.128

从表 5 中可见, 上浆样品 AA、BB 和 CC 的空气阻力与比较例 2(淀粉/油粘合剂)相似。

5

### 实施例 13

对由包含具有不同上浆组合物的纱的织物的预浸渍体制得的电气级层合物进行试验以评定其钻孔性能, 更具体而言是(i)用来穿过层合物钻孔的钻头的

钻尖磨损和(ii)穿过层合物钻孔的定位精确性。对照例 GG 和样品 HH 是包含前述 7628 式样织物的层合物。对照例 GG 中的织物是经过热清洁和硅烷整理的织物, 购自 Clark Schwebel 的标记为 7628-718 的商品。样品 HH 中的织物由包含涂有可与树脂相容的上浆组合物(如本文所述, 示于表 13A)的玻璃纤维的经纬

5 织造而成。据认为, 织物还包含样品 HH 作为经纱。然而, 经纱也可能是 PPG Industries, Inc. 的 1383 市售纤维玻璃纱产品。织入样品 HH 中的玻璃纤维的烧失量为 0.35%。

表 13A

10

用于样品 HH 的上浆组合物的  
以固体总量计各组分的重量百分含量

组分	样品 HH
RD-847A <sup>178</sup>	27.0
DESMOPHEN 2000 <sup>179</sup>	36.2
PVP K-30 <sup>180</sup>	9.0
A-187 <sup>181</sup>	2.1
A-174 <sup>182</sup>	4.4
PLURONIC F-108 <sup>183</sup>	9.0
VERSAMID 140 <sup>184</sup>	4.4
MACOL NP-6 <sup>185</sup>	5.4
POLAR THERM PT 160 <sup>186</sup>	0.9
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>187</sup>	1.5
乙酸	<0.1

[<sup>178</sup> 购自 Borden Chemicals of Columbus, Ohio 的 RD-847A 聚酯树脂

<sup>179</sup> 购自 Bayer Corp. of Pittsburgh, Pennsylvania 的 DESMOPHEN 2000 聚己

15 二酸亚乙酯二醇

<sup>180</sup> 购自 ISP Chemicals of Wayne, New Jersey 的 PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮

<sup>181</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

<sup>182</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯



### 酰氧丙基三甲氧基硅烷

<sup>183</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物

<sup>184</sup> 购自 Cognis Corp. of Cincinnati, Ohio 的 VERSAMID 140 聚酰胺

5 <sup>185</sup> 购自 BASF of Parsippany, New Jersey 的 MACOL NP-6 壬基苯酚表面活性剂

<sup>186</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末颗粒

<sup>187</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON  
10 NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25]

用油漆刷将标准 FR-4 环氧树脂 (购自 Shell Chemical Co. 的 EPON 1120-A80 树脂) 施涂到织物上, 用手工叠铺法形成预浸渍体。迅速“干燥”被树脂饱和的织物, 并在排风热空气烘箱中于 163°C (约 325°F) 经历 B 阶段 3-3.25 分钟,  
15 直至达到于 171°C (约 340°F) 时 124 秒的所需凝胶时间。将预浸渍体修整成 46 cm × 46 cm (18 英寸 × 18 英寸) 大小, 称量以确定树脂含量。只有那些树脂含量为 44% ± 2% 的预浸渍体可用于随后的层压过程。

将预浸渍体堆叠到 8 层的高度, 并于 177°C (约 350°F) 和 345 牛顿/厘米<sup>2</sup> (500 psi) 下在 Wabash 压机中成型 70 分钟。所有层合物均未与铜箔层一起成型。层  
20 合物夹带有不同程度的空气。据认为, 缺乏真空的帮助以及层压过程中温度的直线上升导致了这种情况。

### 工具磨损分析

进行第一系列的试验以测定钻尖的磨损。钻尖磨损用“钻尖磨损百分率”  
25 来表示, 可用下式计算获得:

$$\text{钻尖磨损百分率} = 100 \times (P_i - P_f) / P_i$$

其中,  $P_i$  = 初始切削刃的初始宽度

$P_f$  = 钻完规定孔之后初始切削刃的宽度

参照图 11, 钻头 1174 的初始切削刃 1172 的宽度 1170 用钻尖的周长来度量。  
30 用单头钻孔机进行钻孔。对高 3 层堆叠的层合物 (如上所述) 进行钻孔, 该层合物具有厚 0.203 mm (0.008 英寸) 的铝入口 (entry) 和厚 1.88 mm (0.074 英寸) 的纸芯酚醛涂覆的垫板。一次钻穿 3 层层合物在工业中通常是标准操作。测量

- 两种直径 0.35 mm (0.0138 英寸)和 0.46 mm (0.018 英寸)钻头的钻尖磨损百分率。这两个钻头均是 508 系列的碳化钨钻头, 购自 Tulon Co., Gardenia, California。钻孔时的切屑载荷保持恒定, 为每个工具 0.001。本文所用“切屑载荷(chip load)”指钻头插入速率(英寸/分钟)与心轴转速(转/分钟, rpm)的比。对于 0.35 mm 的钻头, 心轴转速为 100,000 rpm, 插入速率为 100 英寸(254cm)/分钟。对于 0.46mm 的钻头, 心轴转速为 80,000rpm, 插入速率为 80 英寸(203cm)/分钟。两种直径工具的回缩速率为 2.54 m (1000 英寸)/分钟, 钻头头部上限保持恒定为 1.65 mm (0.065 英寸)。本文所用“钻头头部限度(drill head limit)”是指钻头退回层合物上表面上方的距离。
- 10 钻尖磨损百分率的测量是基于图 12 所示的 500 孔钻孔图案。该钻孔图案包括在 0.635 cm×10.16 cm (0.25 英寸×4 英寸)块(1280 部分)中钻的 391 个孔, 接着是在 10×10 个孔图案(1282 部分)中的 100 个孔, 然后是 3×3 个孔图案(1284 部分)中的 9 个孔。以 62 孔/平方厘米(400 孔/平方英寸)的孔密度在每个部分中钻孔。重复该图案三次, 共钻 2000 个孔。用 Uniline 2000 单头钻机进行试验
- 15 1 和试验 2 的钻孔, 用 CNC-7 单头钻机进行试验 3 的钻孔。两种钻孔机均得自 Esterline Technologies, Bellevue, Washington。

表 13B 示出对照例 GG 和样品 HH 对于 0.35mm 和 0.46mm 直径的钻头在按如上所述图案钻 2000 个孔之后钻头的钻尖磨损百分率。每次试验均用新的钻尖开始。

20

表 13B

		对照例 GG	样品 HH
试验 1	工具数	3	3
直径为 0.35mm 的钻头	平均钻尖磨损百分率	28.8	22.2
试验 2	工具数	20	20
直径为 0.46mm 的钻头	平均钻尖磨损百分率	34.0	24.4
试验 3	工具数	10	10
直径为 0.46mm 的钻头	平均钻尖磨损百分率	30.8	29.3

- 由表 13B 可见, 试验 1 和 2 中的样品 HH (包括涂有本文所述与层合物基树脂相容的上浆组合物的玻璃纤丝)与对照例 GG (包括在涂覆含硅烷整理上浆料之前必须进行热清洁的玻璃纤丝)相比, 在钻 2000 个孔之后其钻尖磨损百
- 25

分率明显降低。试验 3 表明在钻尖磨损百分率方面仅有一点改进,但这一现象的原因是本试验中所用的 CNC-7 钻孔机比试验 1 和 2 中所用的 Uniline 2000 钻孔机较陈旧,钻孔试验过程中不太能控制。

## 5 定位精确性

通常用来评定层合物钻孔性能的度量标准是孔的定位精确性。该试验测量实际孔位与预定孔位之间的距离偏差。该测量在 3 层层合物叠堆的底部层合物下表面(即从层合物叠堆钻出孔的表面)上进行,因为预计这一孔位与预定即“真实”孔位的差异最大。这一差异用“偏差距离”来评定,即层合物表面上钻孔的实际正中心与预定的孔正中心之间的距离。在重复四次如上所述的 500 孔序列(即每个工具钻 2000 个孔)之后,测量偏差距离。测量最后钻的 100 孔图案(即最后的钻孔部分 582)的偏差距离。用如上所述类型的 Tulon Co. 的直径为 0.46 mm (0.018 英寸)的 508 系列钻头钻孔。正如工具磨损试验中使用的,对于 0.001 的切屑载荷,钻头的心轴速度是 80,000 rpm,插入速率为 80 英寸/分钟。对于每个对照例 GG 和样品 HH 重复 8 次该试验,每次试验从一个新钻头开始。

表 13C 示出钻 2000 个孔之后对照例 GG 和样品 HH 的定位精确性试验的结果。

表 13C

	对照例 GG	样品 HH
钻头数	8	8
平均偏差距离 (微米)	38	28

由上表可见,样品 HH 的偏差距离小于对照例 GG,这在层合物用作包含大量孔和电路的电子元件承载物时特别重要。这与上表 13B 中所示的钻尖磨损百分率数据是一致的。更具体而言,由于长时间大量钻孔后钻尖仍较尖锐,可以预计钻尖磨损百分率小的层合物的偏差距离也小。

## 实施例 14

在实施例 14 中,进行附加的钻孔工具磨损百分率试验。对电气级层合物对照例 JJ 和样品 AA、BB 和 KK(包含前述 7628 式样的织物)进行试验,测量其钻孔工具磨损百分率。对照例 JJ 中的织物是购自 Clark-Schwebel, Inc. 的 7628-

- 718 织物。样品 AA、BB 和 KK 中的织物是由纬纱和经纱织成的，所述纬纱包含涂有可与树脂相容的上浆组合物(分别如实施例 9 的表 9A 和下表 14A 所述)的玻璃纤维，所述经纱具有涂有不同的与聚合物基材相容的涂料组合物的玻璃纤维<sup>[188]</sup> 经纱是 PPG Industries, Inc. 出售的纤维玻璃纱产品，标号为 G-75 玻璃纤维纱，涂覆有 PPG Industries, Inc. 的 1383 粘合剂]

表 14A

用于样品 KK 的上浆组合物的  
以固体总量计各组分的重量百分含量

	以固体总量计各组分的重量百分含量
组分	样品 KK
PVP K-30 <sup>189</sup>	13.4
A-187 <sup>190</sup>	1.9
A-174 <sup>191</sup>	3.8
EMERY 6717 <sup>192</sup>	1.9
SAG 10 <sup>193</sup>	0.2
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>194</sup>	3.8
POLARTHERM PT 160 <sup>195</sup>	5.9
RD-847A <sup>196</sup>	23.0
DESMOPHEN 2000 <sup>197</sup>	31.0
PLURONIC F-108 <sup>198</sup>	8.4
ALKAMULS EL-719 <sup>199</sup>	2.5
ICONOL NP-6 <sup>200</sup>	4.2
烧失量 (%)	0.35

10

<sup>[189]</sup> 购自 ISP Chemicals of Wayne, New Jersey 的 PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮

<sup>190</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

- <sup>191</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷
- <sup>192</sup> 购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的 EMERY® 6717 部分酰胺化的聚乙烯亚胺
- 5 <sup>193</sup> 购自 CK Witco Corporation of Greenwich, Connecticut 的 SAG 10 防沫剂
- <sup>194</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 氮化硼分散液
- <sup>195</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末颗粒
- 10 <sup>196</sup> 购自 Borden Chemicals of Columbus, Ohio 的 RD-847A 聚酯树脂
- <sup>197</sup> 购自 Bayer Corp. of Pittsburgh, Pennsylvania 的 DESMOPHEN 2000 聚己二酸亚乙酯二醇
- <sup>198</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物
- 15 <sup>199</sup> 购自 Rhone-Poulenc 的 ALKAMULS EL-719 聚氧乙基化植物油
- <sup>200</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 ICONOL NP-6 烷氧基化壬基苯酚]

- 随后将织物与 T<sub>g</sub> 为 140℃ 的 FR-4 环氧树脂(Nelco International Corporation of Anaheim, California 的标号为 4000-2 的树脂)形成预浸渍体。在预浸渍之前不从织物上去除上浆组合物。层合物的制法如下：将 8 层预浸渍材料和四层 1 盎司铜(如下所述)层叠起来，将其于 355°F (约 179℃)在 300 磅/平方英寸(约 2.1 兆帕)的压力下层合在一起 150 分钟(整个周期时间)。层合物与铜的厚度为 0.052 英寸(约 0.132 厘米)至 0.065 英寸(约 0.165 厘米)。在形成层合物时，8 层预浸渍体与铜层如下堆叠：
- 25 一层 1 oz/ft<sup>2</sup> 光面铜层
- 三层预浸渍体层
- 一层 1 oz/ft<sup>2</sup> RTF (反向处理箔)铜层
- 两层预浸渍体层
- 30 一层 1 oz/ft<sup>2</sup> RTF 铜层
- 三层预浸渍体层

一层 1 oz/ft<sup>2</sup> 光面铜层

将经整理的层合物修整为 40.6 cm×50.8 cm (16 英寸×20 英寸)。

- 用 Uniline 2000 单头钻孔机进行钻孔。对高 3 层堆叠的层合物 (如上所述) 进行钻孔, 该层合物具有厚 0.010 英寸 (0.254mm) 的铝入口和厚 0.1 英寸 (2.54mm) 的包铝刨花板垫板。测量直径为 0.34 mm (0.0135 英寸) 的系列 80 碳化钨钻头 (购自 Tulon Co., Gardena, California) 的工具磨损百分率。钻孔时的切削载荷保持恒定在 0.001, 心轴转速为 95,000 rpm, 插入速率为 95 英寸 (241cm)/分钟。钻头回缩速率为 90 英寸 (2.29 米)/分钟, 钻头头部上限为 0.059 英寸 (1.5mm)。

- 根据 1500 和 2500 个孔的钻孔图案测量钻尖磨损百分率。以 28 孔/平方厘  
10 米 (约 178 孔/平方英寸) 的孔密度在每个部分中钻孔。

表 14B 示出对照例 JJ 和样品 AA、BB 和 KK 在钻了 1500 个和 2500 个孔之后的钻尖磨损百分率。每套孔都从一个新的钻头开始, 每叠层合物具有 1500 孔 10 组和 2500 孔 10 组。对于每种织物钻三叠层合物, 因此每种样品测得的是 30 个钻头的钻尖磨损百分率。

15

表 14B

	钻尖磨损百分率			
	样品 AA	样品 BB	样品 KK	比较例 JJ
1500 孔	21.5	19.5	19.8	24.9
2500 孔	28.0	24.3	25.3	28.3

- 由表 14B 可见, 样品 AA、BB 和 KK (包括涂有本文所述与层合物基体树脂相容的上浆组合物的玻璃纤维丝) 与对照例 JJ (包括在涂覆含硅烷整理上浆料之前必须进行热清洁的玻璃纤维丝) 相比, 在钻 1500 个孔之后其钻尖磨损百分率明显降低。在钻 2500 个孔后, 样品 AA、BB 和 KK 的钻孔工具磨损百分率还小于比较例 JJ 但不再那么明显。这是可以预料到的, 因为大多数工具的磨损都是发生在早期钻孔过程中而不是该组的晚期钻孔中。

- 基于上文所述, 由涂有本文所述可与聚合物基材相容的上浆组合物的玻璃纤维织物制得的预浸渍体, 其钻尖磨损百分率较好是不大于 32%, 更好是不大于 30%, 最好是不大于 25%, 但本发明不限于此。所述钻尖磨损百分率是用直径为 0.46 mm (约 0.018 英寸) 的碳化钨钻头以 400 孔/平方英寸的孔密度和 0.001

的切屑载荷在 3 叠层合物中钻穿 2000 个孔之后测得的, 每个层合物均包含 8 层预浸渍体。

此外, 基于上文所述, 由涂有本文所述可与聚合物基材相容的上浆组合物的玻璃纤维织物制得的预浸渍体, 其偏差距离不大于 36 微米, 更好是不大于 33 微米, 最好是不大于 31 微米, 但本发明不限于此。所述偏差距离是用直径为 0.46 mm(约 0.018 英寸)的碳化钨钻头以 400 孔/平方英寸的孔密度和 0.001 的切屑载荷在 3 叠层合物中钻穿 2000 个孔之后测得的, 每个层合物均包含 8 层预浸渍体。

尽管不愿受到任何具体理论束缚, 但认为本文所揭示的玻璃纤维涂料组合物中固态润滑剂的存在(在一个具体实例中是氮化硼的存在)会使本发明层合物具有改进的钻孔性能。更具体而言, 固态润滑剂有助于减少钻头磨损和改进钻孔的定位精确性。

由涂有本文所述可与树脂相容的上浆组合物的玻璃纤维制得的层合物中改进的钻孔性能具有多个优点。首先, 较长的钻孔寿命意味着每个钻尖在再磨锐或废弃之前能钻更多的孔。此外, 由于钻穿本发明层合物的钻孔定位精确性高于常规层合物, 因此预计可以将多于 3 块层合物叠起来一次钻孔, 并且能获得常规层合物三层叠堆的相同的精确性。这两个优点都能使钻孔操作更加经济有效。另外, 层合物中钻孔的定位精确性得到提高, 因此包含该层合物的电子元件承载物的质量也得到改进。

20

#### 实施例 15

表 15 中的以下样品表示本发明的其它实例。涂料样品 LL 虽制备但未测试。未制得涂料样品 MM-QQ。

表 15

组分	以固体总量计的组分重量百分含量					
	样品					
组分	LL	MM	NN	OO	PP	QQ
POLYOX WSR-301 <sup>201</sup>	0.56	0.55	0.61	0.43	0.47	0.34
A-174 <sup>202</sup>	3.68	4.31	4.74	3.32	3.68	2.61
A-187 <sup>203</sup>	1.74	2.08	2.29	1.60	1.78	1.26
DYNAKOLL Si 100 <sup>204</sup>	26.60	26.58	-	20.46	-	16.08
SERMUL EN 668 <sup>205</sup>	3.33	-	-	-	-	-
DESMOPHEN 2000 <sup>206</sup>	40.58	39.93	43.92	30.75	34.14	24.15
SYNPERONIC F-108 <sup>207</sup>	9.98	-	-	-	-	-
POLARTHERM PT 160 <sup>208</sup>	5.46	5.45	-	-	6.00	6.00
EUREDUR 140 <sup>209</sup>	4.43	-	-	-	-	-
PLURONIC F-108 <sup>210</sup>	-	9.83	10.81	7.56	8.40	5.94
MACOL NP-6 <sup>211</sup>	-	3.28	3.60	2.52	2.80	1.98
VERSAMID 140 <sup>212</sup>	-	4.36	4.80	3.36	3.73	2.64
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>213</sup>	3.64	3.63	-	-	4.00	4.00
ROPAQUE OP-96 <sup>214</sup>	-	-	29.23	30.00	35.00	35.00
涂料中的固体 est. %	5.4	5.6	5.1	7.3	6.5	9.3

<sup>201</sup> 购自 Union Carbide Corp. of Danbury, Connecticut 的 POLYOX WSR-301 聚环氧乙烷

<sup>202</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧

5 丙基三甲氧基硅烷

<sup>203</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

<sup>204</sup> 购自 Eka Chemicals AB, Sweden 的 DYNAKOLL Si 100 松香

<sup>205</sup> 购自 CON BEA, Benelux 的 SERMUL EN 688 乙氧基化壬基苯酚

10 <sup>206</sup> 购自 Bayer Corp. of Pittsburgh, Pennsylvania 的 DESMOPHEN 2000 聚酯多元醇

<sup>207</sup> SYNPERONIC F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物, 它是 PLURONIC F-108 在



欧洲的对等物

<sup>208</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末

<sup>209</sup> 购自 Ciba Geigy, Belgium 的 EUREDUR 140, 它是一种聚酰胺树脂

5 <sup>210</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物

<sup>211</sup> 购自 BASF of Parsippany, New Jersey 的 MACOL NP-6 壬基苯酚表面活性剂

<sup>212</sup> 购自 Cognis Corp. of Cincinnati, Ohio 的 VERSAMID 140 聚酰胺树脂

<sup>213</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON

10 NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 氮化硼分散液

<sup>214</sup> 购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania 的 ROPAQUE® OP-96, 0.55 微米的颗粒分散液]

#### 实施例 16

15 用实施例 9 中所述材料按其中所述方法制得不包金属的层合物, 不同的是在层合过程中未使用铜。然后, 将每种不含金属的层合物切割成 52 块 1 英寸 × 1/2 英寸(约为 2.54 厘米 × 约 1.27 厘米)的矩形样品。约一半的样品平行于经纱方向切割, 约一半的样品平行于纬纱方向切割, 然后将从每种层合物上切割下的 26 块矩形样品(13 块平行于经纱方向切割, 13 块平行于纬纱方向切割)放在盛有水的回流装置中, 使水沸腾。煮沸 24 小时后, 从水中取出样品并用毛巾擦干。每种层合物剩余的 26 块样品不煮沸。还按照以上实施例 9 中用于制备试验层合物的相同方式用常规的经热清洁和整理的织物制备不含金属的较厚层合物, 并根据以上方法进行试验。

20 然后根据 ASTM D 2344-84 测量煮沸和不煮沸样品的短梁剪切强度。试验结果如下表 9 所示, 其中不含金属的样品 AA、BB 和 CC 分别对应于用具有上浆组合物 AA、BB 和 CC 胶层的纤维的织物(如实施例 9 中所述)制得的层合物。如上所述, 对照样品由常规经热清洁和整理的织物制得。试验层合物(不含金属的样品 AA、BB 和 CC)的厚度为 0.050 英寸(约 0.127 厘米)至 0.063 英寸(约 0.160 厘米)。试验过程中跨距长度与样品厚度的比值为 5。

30

表 16

试验	单位	AA	BB	CC	对照例
短梁剪切强度 不沸煮, 经纱方向	磅/平方英寸 (兆帕)	7787 (54)	8477 (56)	7769 (54)	7382 (51)
样品厚度 N=13	英寸 (厘米)	0.060 (0.152)	0.050 (0.127)	0.056 (0.142)	0.055 (0.140)
短梁剪切强度, 不沸煮, 纬纱方向	磅/平方英寸 (兆帕)	6626 (46)	7594 (52)	7118 (49)	5506 (38)
样品厚度 N=13	英寸 (厘米)	0.061 (0.155)	0.050 (0.127)	0.060 (0.152)	0.055 (0.140)
短梁剪切强度 24 小时沸煮, 经纱方向	磅/平方英寸 (兆帕)	5695 (39)	6522 (45)	5081 (35)	4929 (34)
样品厚度 N=13	英寸 (厘米)	0.061 (0.155)	0.051 (0.130)	0.057 (0.145)	0.057 (0.145)
短梁剪切强度 24 小时沸煮, 纬纱方向	磅/平方英寸 (兆帕)	5266 (36)	5832 (40)	5179 (36)	4116 (28)
样品厚度 N=13	英寸 (厘米)	0.063 (0.160)	0.051 (0.130)	0.062 (0.157)	0.056 (0.142)

该试验中观察到, 试验层合物(不包含金属的样品 AA、BB、CC)在经纱方向  
和纬纱方向、在水沸煮之前和之后的短梁剪切强度都高于对照样品。

5

### 实施例 17

用喷气织机将由涂有实施例 9 表 9A 中上浆组合物 CC 的 E-玻璃纤维辨制  
得的纬纱和 PPG Industries, Inc. 的 1383 市售玻璃纤维纱产品制得的经纱织成  
7628 式样的织物。随后按上文实施例 9 中所述对织物预浸渍并层合形成包铜层  
10 合物。

然后, 加工(即钻孔、电镀和形成布线图案)包铜层合物 CC(如上文实施例 9  
中所述), 形成具有多个试验图案的试验板, 用于测试金属迁移性能。更具体而  
言, 如图 13 所示, 每块试验板包括 3 套 7 个类似的电路图案 1310。一套图案  
沿试验板的 X 轴取向, 另一套沿试验板 Y 轴取向, 第三套沿与试验板成 45° 的

方向取向。每个电路图案 1310 包括 50 排 5 个钻孔 1312, 每个孔的直径为 13.5 密耳, 相邻排中孔之间中心至中心的间距为 40-54.7 密耳。在钻这些孔时, 将两块试验板叠在一起以使一次钻孔操作可以钻穿两块板。如图 13 所示, 每个图案中交替排的孔由汇流排(bus bar)1314 和引线 1316 沿试验板第一主表面相互连接。将引线焊接到每根汇流排上, 与电源连接。每根电路还包括 1K 欧姆的表面电阻 1322 以保证在一根电路失效的情况下能维持对其它电路的电源供应。将每块试验板浸泡在 76.7°C(170°F)的去离子水中 10 分钟, 除去焊接残留物并干燥。然后将试验板放在 85°C(185°F)和 85%相对湿度的室中, 跨越图案连续施加 13.5 伏特的 DC 电流。每隔 200 小时关闭室, 将室门打开使电路图案对实验室环境温度稳定, 然后测量每个图案的绝缘电阻。

有两块样品 CC 试验板和两块对照例试验板。对照例试验板用与样品 CC 试验板相同的方法制得, 不同之处在于使用的是常规经热清洁和整理的织物。每块试验板包括 21 个电路图案(即三套 7 个电路图案), 总共有 42 个电路用于测试样品 CC 试验板和对照例试验板。下表 17 中示出了 200、400 和 1000 小时的结果, 表中所列数值是具有规定电阻值的电路图案的数目。

表 17

绝缘电阻	样品 CC			对照例
	200 小时	400 小时	1000 小时	400 小时
欧姆				
短路 (short)	0	1	7	42
$10^5$	1	4	2	0
$10^6$	1	1	1	0
$10^7$	0	2	0	0
$10^8$	1	0	1	0
$10^9$	3	2	1	0
$\geq 10^{10}$	36	32	30	0

在处于上述室中 200 小时后, 样品 CC 试验板的短路情况少于对照例试验板。在 400 小时后, 所有对照例试验板图案均不合格。本试验样品中所用“短路”一词指绝缘电阻值小于  $10^5$  欧姆。

### 实施例 18

将表 18A 中所列用量的各组分混合,形成本发明可与树脂相容的含水初始上浆样品 RR。组合物中包含以总重量计小于 1 重量%的乙酸。向形成 G-75 E-玻璃纤维纤维的玻璃纤维上施涂样品 RR。对经涂覆玻璃纤维纤维加捻,形成加捻 5 纱,用常规加捻装置以类似方法卷绕在线轴上。经涂覆纱的 LOI 为 0.35%。

表 18A  
用于样品 RR 胶层以固体总量计的组分重量百分含量

组分	样品 RR
RD-847A <sup>215</sup>	27.0
DESMOPHEN 2000 <sup>216</sup>	36.2
PVP K-30 <sup>217</sup>	9.0
A-187 <sup>218</sup>	2.1
A-174 <sup>219</sup>	4.4
PLURONIC F-108 <sup>220</sup>	9.0
VERSAMID 140 <sup>221</sup>	4.4
MACOL NP-6 <sup>222</sup>	5.4
POLARTHERM PT 160 <sup>223</sup>	0.9
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>224</sup>	1.5
乙酸	<0.1

<sup>215</sup> 购自 Borden Chemicals of Columbus, Ohio 的 RD-847A 聚酯树脂

10 <sup>216</sup> 购自 Bayer Corp. of Pittsburgh, Pennsylvania 的 DESMOPHEN 2000 聚己二酸亚乙酯二醇

<sup>217</sup> 购自 ISP Chemicals of Wayne, New Jersey 的 PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮

<sup>218</sup> 购自 OSi Specialties, Inc. of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

15 <sup>219</sup> 购自 OSi Specialties, Inc. of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷

<sup>220</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物

<sup>221</sup> 购自 General Mills Chemicals, Inc. 的 VERSAMID 140 聚酰胺

20 <sup>222</sup> 购自 BASF of Parsippany, New Jersey 的 MACOL NP-6 壬基苯酚表面活性

剂

<sup>223</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM® PT 160 氮化硼粉末颗粒

<sup>224</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON  
5 NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25]

将表 18B 中所列用量的各组分混合, 形成本发明可与树脂相容的含水初始上浆样品 SS。向形成 G-75 E-玻璃纤维辫的玻璃纤维上施涂样品 SS, 该纤维并不加捻。经涂覆未加捻纱的 LOI 为 0.7%。

10

表 18B  
每 100 加仑样品 SS 胶层的组分磅数

组分	样品 SS
MAPEG 600 DOT <sup>225</sup>	9.24
ALUBRASPIN 226 <sup>226</sup>	1.9
A-174 <sup>227</sup>	10.9
A-187 <sup>228</sup>	5.45
A-1100 <sup>229</sup>	2.41
EPON 880 <sup>230</sup>	91.1
PLURONIC F-108 <sup>231</sup>	9.11
ALKAMULS EL-719 <sup>232</sup>	9.11
MACOL OP-10-SP <sup>233</sup>	4.57
EPIREZ 3522 <sup>234</sup>	20.9
乙酸	2.6

[<sup>225</sup> 是 BASF Corp. 的乙氧基化二树脂酸盐

<sup>226</sup> 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 ALUBRASPIN 226 部分酰

15 胺化的聚乙烯亚胺

<sup>227</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰丙基三甲氧基硅烷

<sup>228</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

20 <sup>229</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-1100 氨基官能

的有机硅烷偶联剂

<sup>230</sup> 购自 Shell Chemical Company of Houston, Texas 的 EPON® 880 环氧树脂

<sup>231</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物

5 <sup>232</sup> 购自 Rhone-Poulenc 的 ALKAMULS EL-719 聚氧乙基植物油

<sup>233</sup> 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 MACOL OP-10 SP 乙氧基化的烷基苯酚

<sup>234</sup> 购自 Shell Chemical Company of Houston Texas 的固态双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂的分散液。]

10

将样品 RR 和 SS 上浆的纱用作经纱和纬纱，织成 7628 式样的织物。对照例纱是得自 PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 的市售 G-75 E-玻璃加捻纱，其纤维涂有 PPG 695 胶层(下文称为“对照例样品”)，将对照例纱也织成 7628 式样的织物。对照例经上浆的经纱和纬纱的 LOI 为 1%。在织造之前用

15 聚乙烯醇组合物对经纱上浆，使经纱的 LOI 升高至约 2-2.5%。所得织物的 LOI 值为 1.6-1.9%。

根据 ASTM D 737 用于测量纺织品透气性的标准试验方法中所述的试验方法对每种织物的透气性进行试验。织物的平均透气性示于下表 18C。

20

表 18C

	透气性 (标准立方英尺/(分钟·平方英尺))
对照例样品	41
样品 RR	2.8
样品 SS	1.6

由表 18C 中可见，包含样品 A 和 B 的织造织物的透气性明显低于用对照例织成的织物。

25

#### 实施例 19

表 19 包括将其它非限制性的胶层制剂施涂到玻璃纤维上，再将所得玻璃纤维织成织物。每种组合物中包含少于 1 重量%的乙酸。

表 19  
以固体总量计的组分重量百分含量

组分	样品 TT	样品 UU	样品 VV	样品 WW	样品 XX
PVP K-30 <sup>235</sup>	13.7	13.5	15.3	14.7	14.2
STEPANTEX 653 <sup>236</sup>	27.9		13.6		12.6
A-187 <sup>237</sup>	1.7	1.9	1.9	1.8	1.7
A-174 <sup>238</sup>	3.4	3.8	3.8	3.7	3.5
EMERY 6717 <sup>239</sup>	2.3	1.9	2.5	2.4	2.4
MACOL OP-10 <sup>240</sup>	1.5		1.7	1.6	1.6
TMAZ-81 <sup>241</sup>	3.0		3.4	3.3	3.1
MAZU DF-136 <sup>242</sup>	0.2		0.3	0.2	0.2
ROPAQUE OP-96 <sup>243</sup>	39.3		43.9	42.3	40.7
RELEASECOAT-CONC 25 <sup>244</sup>	4.2	6.4			4.5
POLARTHERM PT 160 <sup>245</sup>	2.7	2.6			2.8
SAG 10 <sup>246</sup>		0.2			
RD-847A <sup>247</sup>		23.2			
DESMOPHEN 2000 <sup>248</sup>		31.2			
PLURONIC F-108 <sup>249</sup>		8.5			
ALKAMULS EL-719 <sup>250</sup>		3.4			
ICONOL NP-6 <sup>251</sup>		3.4			
FLEXOL EPO <sup>252</sup>			13.6	30.0	12.6

5 <sup>235</sup> 购自 ISP Chemicals of Wayne, New Jersey 的 PVP K-30 聚乙烯吡咯烷酮

<sup>236</sup> 购自 Stepan Company of Maywood, New Jersey 的 STEPANTEX 653

<sup>237</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

<sup>238</sup> 购自 CK Witco Corporation of Tarrytown, New York 的 A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷

10 丙基三甲氧基硅烷

<sup>239</sup> 购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的 EMERY® 6717 部分酰胺化的聚乙烯亚胺

<sup>240</sup> MACOL OP-10 乙氧基化烷基苯酚：该材料类似于 MACOL OP-10 SP，不同

- 的是 OP-10 SP 接受后处理以除去催化剂; MACOL OP-10 不再能从市场上购得
- <sup>241</sup> 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 TMAZ-81 山梨醇酯的环氧乙烷衍生物
- <sup>242</sup> 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 MAZU DF-136 防沫剂
- 5 <sup>243</sup> 购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania 的 ROPAQUE® OP-96, 0.55 微米的颗粒分散液
- <sup>244</sup> 购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee 的 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 25 氮化硼分散液
- <sup>245</sup> 购自 Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio 的 POLARTHERM®
- 10 PT 160 氮化硼粉末
- <sup>246</sup> 购自 CK Witco Corporation of Greenwich, Connecticut 的 SAG 10 防沫剂
- <sup>247</sup> 购自 Borden Chemicals of Columbus, Ohio 的 RD-847A 聚酯树脂
- <sup>248</sup> 购自 Bayer Corp. of Pittsburgh, Pennsylvania 的 DESMOPHEN 2000 聚己二酸亚乙酯二醇
- 15 <sup>249</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物
- <sup>250</sup> 购自 Rhone-Poulenc 的 ALKAMULS EL-719 聚氧乙基化植物油
- <sup>251</sup> 购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 ICONOL NP-6 烷氧基化壬基苯酚
- 20 <sup>252</sup> 购自 Union Carbide Corp. of Danbury, Connecticut 的 FLEXOL EPO 环氧化大豆油]

由以上说明可见, 本发明提供了具有耐磨涂层的玻璃纤维辫, 它具有良好的热稳定性, 在高湿度、反应性酸和碱的存在下腐蚀少且活性低, 并与多种聚

25 合物基材相容。这些纤维辫可以加捻或切断, 形成粗纱、短切垫子或连续纤维辫垫子或者织造或编织成用于多种用途的织物, 例如用作复合物(如印刷线路板)的增强物。

本领域技术人员可以理解, 在不偏离本发明范围的情况下可以对上文所述实例加以变化。因此应该理解, 本发明不限于本文揭示的具体实例, 而是覆盖

30 了由所附权利要求书确定的本发明精神和范围内的改动。



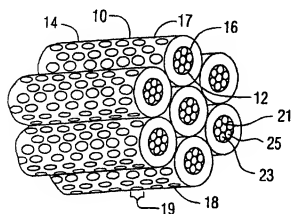


图 1

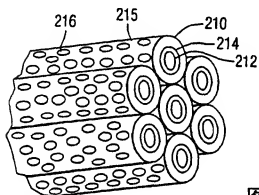


图 2

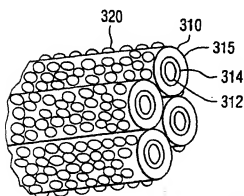


图 3

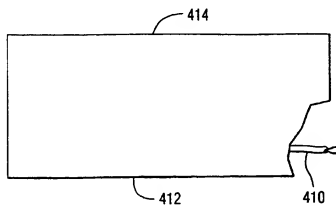


图 4

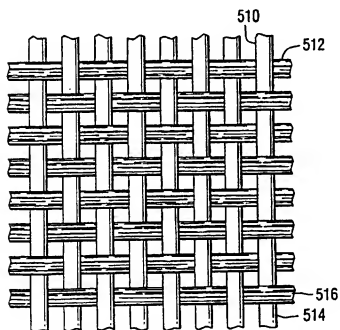


图 5



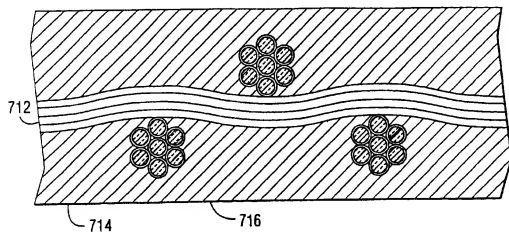


图 7

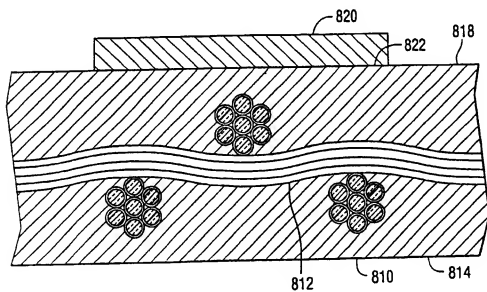


图 8

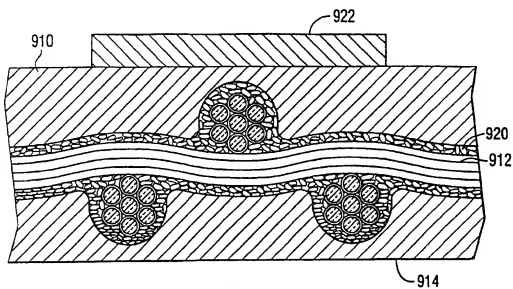


图 9

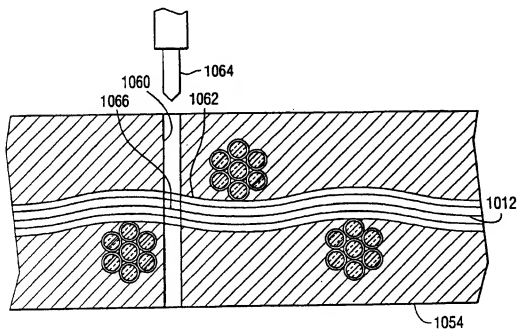


图 10

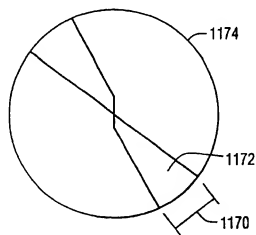


图 11

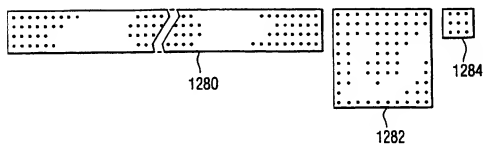


图 12

